

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen photoinduzierter Acrylatpolymerisationen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von

Sven Borchert

aus Dortmund

Essen 2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 1.07.2001 bis 31.12.2003 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Duisburg-Essen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. W. Siesler und am Institut für Technische Chemie der Universität Duisburg-Essen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Ulbricht durchgeführt.

Referent : Prof. Dr. H. W. Siesler

Korreferent : Prof. Dr. M. Ulbricht

Tag der Disputation: 19. August 2004

„Hiermit bestätige ich, die Arbeit nur mit den angegebenen Hilfsmitteln ohne fremde Hilfe angefertigt zu haben.“

Sven Borchert

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. W. Siesler für seine stete Diskussionsbereitschaft und sein großes Interesse an dieser Arbeit.

Mein Dank gilt weiterhin

Herrn Prof. Dr. M. Ulbricht für die Übernahme des Korreferates, die Bereitstellung des Themas, sowie zahlreiche geduldige Diskussionen.

Frau I. Danielzik für die aufwendigen HPLC-Analysen der Polymerisationsproben.

Dem NIR-Support für Anregungen zur PLS-Modellbildung.

und den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Siesler, die mich nach Kräften unterstützt haben.

Gewidmet meinen Eltern, die mir durch harte Arbeit das Studium ermöglicht haben.

*„Ich lernte, dass man sich in der Mathematik auf die
Eingebung des Geistes und in der Naturwissenschaft auf das
Experiment zu stützen habe.“*

G. W. Leibniz

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	1
2. Einleitung und Problemstellung	4
3. Grundlagen	9
3.1 Einleitung	9
3.2 Infrarotspektroskopie	12
3.3 Raman-Spektroskopie	14
3.4 Abgeschwächte Totalreflexion	17
3.5 Polymerisation	20
3.5.1 Polymerisationsverfahren	20
3.5.1.1 Fällungspolymerisation	20
3.5.1.2 Polymerisation in Lösung	21
3.5.1.3 Suspensionspolymerisation	21
3.5.1.4 Emulsionspolymerisation	21
3.5.2 Stufenwachstums-Polymerisationen	22
3.5.3 Kettenwachstums-Polymerisationen	23
3.5.3.1 Anionische und kationische Polymerisation	23
3.5.3.2 Koordinative Polymerisation	24
3.5.3.3 Radikalische Polymerisation	24
3.5.4 Charakterisierung der Copolymerisationskinetik	27
3.5.4.1 Copolymerisationsgleichung	27
3.5.4.2 Bestimmung der r -Parameter	28
3.5.4.3 Copolymerisationsdiagramme	29
3.5.4.4 Das Q - e Schema	30
3.5.5 Hochvernetzende Polymerisation	31
3.5.6 Molekular geprägte Polymere	32
3.6 Chemometrische Auswertemethoden für die Prozesskontrolle	34
3.6.1 Einleitung	34
3.6.2 Quantitative Spektroskopie	35
3.6.3 Faktorielle Methoden	38
3.6.4 Principal Component Analysis	38
3.6.5 Quantitative Partial-Least-Squares-Regression	41

4. Experimenteller Teil	43
4.1 Verwendete Substanzen	43
4.2 Versuchsaufbau	43
4.3 NIR-Spektroskopie	46
4.4 Raman-Spektroskopie	47
4.5 MIR/ATR-Spektroskopie	47
4.6 Referenzanalytik für die Monomergehalte	49
5. Ergebnisse	51
5.1 Vorversuche	51
5.1.1 Auswahl der spektroskopischen Parameter	51
5.1.2 Anfangskonzentration der Monomere	52
5.1.3 Konzentration des Quenchers	53
5.1.4 Umbau der Reaktionsapparatur	56
5.1.5 Umsatz des Initiators	58
5.2 Referenzdaten für die PLS-Modellierung der Methacrylsäure und des Ethylenglykoldimethacrylates	63
5.3 PLS-Modellierung der Konzentration der Monomergehalte	66
5.3.1 PLS-Modellierung der Methacrylsäure auf Basis der Raman- Spektroskopie	67
5.3.2 PLS-Modellierung des Ethylenglykoldimethacrylates auf Basis der Raman-Spektroskopie	75
5.3.3 PLS-Modellierung der Methacrylsäure und des Ethylen- glykoldimethacrylates auf Basis der MIR/ATR-Spektroskopie	84
5.3.4 PLS-Modellierung der Methacrylsäure und des Ethylen- glykoldimethacrylates auf Basis der NIR-Spektroskopie	100
5.4 Vorhersage neuer Polymerisationen	109
6. Diskussion	113
7. Literaturverzeichnis	117

1. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurde die photochemisch initiierte mit Ethylenglykoldimethacrylat vernetzende Methacrylsäurepolymerisation mit der Raman-, Nahinfrarot- (NIR) und der Abgeschwächten Totalreflexion der Mittelinfrarot- (MIR/ATR)-Spektroskopie untersucht. Hierzu wurden die Raman-Spektren mit dem FT-Raman-Spektrometer IFS 55 Equinox, die NIR-Spektren mit dem FT-NIR-Spektrometer Vector 22N und die MIR/ATR-Spektren mit dem FT-MIR-Spektrometer IFS 28 aufgenommen. Mit Hilfe der Chemometrie wurden quantitative PLS-Modelle (Partial-Least-Squares) mit der „OPUS-“ und der „Unscrambler[®]“-Software“ entwickelt, die eine möglichst hohe Korrelation zwischen den aufgenommenen Spektren und der Konzentration der Monomere Methacrylsäure und Ethylenglykoldimethacrylat (Vernetzer) aufweisen. Ziel der Arbeit ist es zu zeigen, dass auch bei komplexen Reaktionen die Erstellung von Konzentrations-Zeit-Verläufen der Monomerabnahmen aus spektroskopischen Daten unter Verwendung der High Pressure Liquid Chromatography (HPLC) als Referenzanalyse möglich ist.

In den Grundlagen erfolgt nach einer Einführung in die spektroskopischen Methoden eine kurze Beschreibung der wichtigsten Polymerisationsverfahren. Es folgt eine detaillierte Erläuterung des für diese Arbeit relevanten radikalischen Reaktionsmechanismus und der Charakterisierung der Copolymerisationskinetik. Danach werden die verwendeten chemometrischen Auswertalgorithmen vorgestellt. Im experimentellen Teil sind die verwendeten Substanzen, der Versuchsaufbau, die Messtechniken sowie die Referenzanalytik beschrieben. Sämtliche PLS-Modelle sind im Kapitel „Ergebnisse“ durch einen Actual vs. Predicted-Plot und einen R^2 bzw. RMSEP vs. Faktor Plot visualisiert. Anschließend wurde für jedes PLS-Modell eine externe Validierung durchgeführt und der dabei auftretende mittlere Fehler als Maß für die Güte des Modells verwendet. In Kap. 5.4 werden neue, nicht in die PLS-Modellbildung miteinbezogene Polymerisationen mit den berechneten PLS-Modellen (OPUS-Software) vorhergesagt und in Konzentrations-Zeit-Diagrammen dargestellt, um zu prüfen, ob eine Konzentrationsabnahme mit der Zeit zu erkennen ist. Die Modellparameter der besten PLS-Modelle zur Vorhersage der Methacrylsäure- bzw. Ethylenglykoldimethacrylatkonzentrationen für die verwendeten

spektroskopischen Methoden werden in Kap. 6 tabellarisch zusammengefasst und diskutiert.

Beim Vergleich der unterschiedlichen Aufnahmetechniken für die NIR-Spektroskopie stellt sich heraus, dass durch Verwendung einer Messingküvette (off-line) im Transflexionsmodus auswertbare Spektren erhalten wurden. Die Raman-Spektren wurden aufgrund des besseren Signal/Rausch-Verhältnisses ebenfalls off-line mit einer verspiegelten Quarzküvette in der Probenkammer des Spektrometers aufgenommen. Die MIR/ATR-Spektroskopie ist die einzige Möglichkeit, auswertbare Spektren on-line aufzunehmen.

Bei der Auswahl der optimalen Messbedingungen wurden – basierend auf einem Parametertest – eine Scanzahl von 64 und eine spektrale Auflösung von 4 cm^{-1} für die Raman- und MIR/ATR-Spektroskopie verwendet. Für die NIR-Spektroskopie wurden eine spektrale Auflösung von 8 cm^{-1} und eine Scanzahl von 64 ermittelt.

Weitere Vorversuche ergaben, dass wegen der Bildung eines unlöslichen Niederschlages die Anfangskonzentration der Monomere 0.25 mol/L nicht übersteigen darf. Die Konzentration des 4-Hydroxyanisols, welches zum Quenchen der Polymerisation verwendet wurde, beträgt 10^{-2} mol/L .

Zur Bestimmung der Konzentration der Methacrylsäure konnten die spektralen Daten direkt mit den von der Referenzanalytik gelieferten y -Werten korreliert werden. Die Referenzwerte der Vernetzerkonzentration wurden durch eine in Kap. 5.3.2 detailliert beschriebene univariate Methode korrigiert. Die HPLC detektiert nur monomere Vernetzermoleküle und kann nicht zwischen Vernetzermolekülen unterscheiden, bei denen beide C=C-Doppelbindungen bzw. nur eine der C=C-Doppelbindungen reagiert haben. Das Konzentrations-Zeit-Profil des Monomers auf Basis der HPLC nimmt somit schneller ab als ein auf der Spektroskopie basierendes Konzentrations-Zeit-Profil. Die PLS-Modellbildung mit der OPUS-Software war bei allen spektroskopischen Methoden besser als die Ergebnisse mit der Unscrambler[®]-Software, was anhand der höheren Validierungsfehler der Unscrambler[®]-Software zu erkennen ist.

Für die Vorhersage der Methacrylsäurekonzentration mit dem besten PLS-Modell auf Basis der Raman-Spektroskopie ergab sich ein mittlerer Validierungsfehler von 7%. Die PLS-Modelle auf Basis der MIR/ATR- sowie der NIR-Spektroskopie lieferten einen mittleren

Validierungsfehler von jeweils 1%. Für die Vorhersage der Ethylenglykoldimethacrylatkonzentration auf Basis der Raman-Spektroskopie wurde der mittlere Validierungsfehler mit 6% und auf Basis der MIR/ATR- und NIR-Spektroskopie mit jeweils 1% ermittelt.

Als beste spektroskopische Methode zur Verfolgung der Monomerkonzentrationen eignen sich somit die MIR/ATR- und NIR-Spektroskopie. Die Raman-Spektroskopie ist eine Streumethode und kann im Vergleich zu den Absorptionsmethoden (MIR/ATR- und NIR-Spektroskopie) die bei den Polymerisationen auftretenden Inhomogenitäten im Reaktionsmedium offensichtlich nicht vollständig kompensieren und liefert dementsprechend schlechtere Ergebnisse. Die MIR/ATR-Spektroskopie ist aufgrund der Möglichkeit der on-line Messung die Methode der Wahl.

In naher Zukunft wird einerseits versucht die Qualität der Spektren und die damit verbundene PLS-Modellbildung weiter zu optimieren. Hierzu wird eine spezielle Eintauchsonde für den MIR/ATR-Modus vom Institut für Spektrochemie, Dortmund ausgeliehen. Andererseits werden Polymerisationen durchgeführt, bei denen die Konzentration der Monomere mittels HPLC verfolgt wird, um einen größeren Datensatz für die PLS-Modellbildung auf Basis der MIR/ATR-Spektroskopie zu generieren. Diese neuen Datensätze werden dann mit den aus zeitlichen Gründen nicht vollendeten Auswertemethoden bearbeitet.

2. Einleitung

Steigende Anforderungen an die Leistungsfähigkeit polymerer Werkstoffe haben zu immer komplexeren Polymerisationsverfahren geführt, die auch photoinduzierte Prozesse und die Funktionalisierung von Polymeroberflächen einschließen.^[1] Die gezielte Reaktionsführung derartiger Polymerisationsverfahren erfordert aber Analysetechniken, die eine detaillierte Aufklärung der Reaktionskinetik der untersuchten Systeme erlauben. Dazu eignen sich besonders die schwingungsspektroskopischen Verfahren der Fourier-Transform-Infrarot (FTIR)-, Nahinfrarot (FTNIR)- und Raman (FT-Raman)-Spektroskopie in Kombination mit speziellen Messsonden und neuen chemometrischen Auswertalgorithmen. Im Folgenden soll dem Leser ein kurzer Überblick über die Entwicklung der für diese Arbeit relevanten Analysetechniken gegeben werden. Für eine detaillierte Zusammenfassung wird auf weiterführende Literatur verwiesen.

Im Jahr 1800 entdeckte William Herschel Wärmestrahlung jenseits des sichtbaren roten Lichtes. Bei diesem Frequenzbereich handelt es sich um das Nahe Infrarot (NIR). Vom gesamten IR-Wellenlängenbereich stieß in der Vergangenheit lediglich das längerwellige mittlere Infrarot (MIR) aufgrund seiner diskreten Banden und der Anwendung für die Strukturaufklärung auf großes Interesse. Die große Bedeutung der MIR-Spektroskopie beruht auf dem hohen Informationsgehalt eines Spektrums. Weitere Anwendungen der MIR-Spektroskopie liegen in der Bestimmung von Trägheitsmomenten, Bindungslängen, Kraftkonstanten und Symmetrieeigenschaften von Molekülen, wobei hierbei das Spektrum in der Gasphase gemessen werden muss.^[2] Der NIR-Bereich zwischen dem sichtbaren und dem MIR-Bereich galt lange als unspezifisch und wurde praktisch kaum genutzt. In den frühen 40er Jahren erschienen die ersten wissenschaftlichen Arbeiten, die das Ziel hatten, mittels NIR-Spektroskopie organische Verbindungen quantitativ nachzuweisen.^[3-6] Die Bestimmung von Einzelkomponenten in Mischungen war aufgrund der starken Überlappung der Absorptionsbanden problematisch. Durch Konstruktion geeigneter MIR-Geräte verlor die NIR-Spektroskopie wieder an Bedeutung und wurde erst in den 60er Jahren durch die Arbeiten zur Spektroskopie in diffuser Reflexion von Norris wiederbelebt^[7], welche die Vorteile der NIR-Technik als schnelle und zerstörungsfreie Methode herausstellten. Die kommerzielle Nutzung begann vor allem in der Landwirtschaft

zur Bestimmung der Feuchtigkeit und des Proteingehaltes in Getreide. Danach fand eine rasante Verbreitung in allen Bereichen der Agrarwirtschaft, Nahrungsmittelindustrie und Chemie statt. Neben der chemischen Zusammensetzung haben auch physikalisch-chemische Eigenschaften wie Partikelgröße, Härte, Wirkstoffgehalt, Kristallinität oder Wassergehalt einen Einfluss auf die Spektrenform. Dieser in früheren Zeiten als störend empfundene Effekt bietet heute die Möglichkeit zur Bestimmung gerade dieser Eigenschaften mit Hilfe der Chemometrie. Unter dem Begriff Chemometrie sind im wesentlichen folgende Methoden der multivariaten Datenanalyse zusammengefasst: Principal Component Analysis (PCA), Principal Component Regression (PCR) und Partial Least Squares (PLS). Die aus den Spektren gewonnenen Daten werden zu einem mathematischen Modell zusammengefasst und mit Ergebnissen einer entsprechenden Referenzmethode korreliert. Die NIR-Spektroskopie bietet im Vergleich zur MIR-Spektroskopie folgende Vorteile:

- Möglichkeit der Kopplung mit optischen Lichtleitern (Einsparung von Probenentnahme)
- rasche quantitative Analyse von Festkörpern durch diffuse Reflexionsmessung (bei kürzeren Wellenlängen erfolgt eine stärkere Streuung als bei längerwelliger MIR-Strahlung)
- besseres Signal/Rausch-Verhältnis
- Quarzglasdurchlässigkeit (Prozessüberwachung durch einfache Sichtfenster)
- Geringe Bandenintensität (Verdünnungen entfallen bzw. große Schichtdicken können verwendet werden)

Im Jahre 1928 wurde der Raman-Effekt von Raman und Krishnan an Flüssigkeiten und von Landsberg und Mandelstam an Festkörpern fast gleichzeitig entdeckt.^[8] Zu diesem Zeitpunkt war es nur unter großem experimentellen Aufwand möglich, Spektren im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums aufzunehmen. Nach dem zweiten Weltkrieg wurde die Raman-Spektroskopie von der Infrarot-Spektroskopie verdrängt. Mit der Entwicklung der Laser-Technik in den 60er Jahren wurde eine leistungsstarke monochromatische Lichtquelle für die Raman-Spektroskopie entdeckt. Seither vermehrten sich der Einsatz der Raman-Spektroskopie und deren Anwendungsbereiche, insbesondere nach Einführung der Laseranregung im Nahinfrarotbereich. Typische Einsatzgebiete der

Raman-Spektroskopie sind die Qualitäts- und Prozesskontrolle, die Vermessung von wässrigen Lösungen aufgrund des linienarmen Raman-Spektrums von Wasser sowie Festkörperuntersuchungen.^[2, 8] Die Raman-Spektroskopie ist gerade für Polymerisationsreaktionen attraktiv, dessen Monomere eine C=C-Doppelbindung enthalten, die während der Polymerisation verschwindet.^[9] Da es sich bei der in dieser Arbeit untersuchten Reaktion um eine photochemische Reaktion handelt, werden im Folgenden wichtige Anwendungsgebiete der Photochemie zusammengefasst.

Die Photochemie ist ein Zweig der Chemie, der sich seit etwa 1950 stürmisch entwickelt hat. In der klassischen Phase blieb die Photochemie rein empirisch und hatte primär präparative Aufgaben. Durch die schnelle Entwicklung verbesserter Lichtquellen im UV-Bereich, leistungsfähige Quellen monochromatischer Strahlung, wie z. B. Laser, und durch Anwendung ultraschneller spektroskopischer Methoden (Blitzlichtphotolyse) fand ein rasanter Anstieg der Applikationen im Bereich der Photochemie statt. Die Bedeutung der Photochemie liegt derzeit hauptsächlich auf folgenden Gebieten:^[10]

- Speicherung der Sonnenenergie durch chemische Verfahren
- Aufzeichnung von Informationen durch photochemische Verfahren
- Photochemie als „Wirkstoff“ in der chemischen Technik
- Atmosphärenchemie
- Bio-Photochemie
- Synthese
- Dünnschicht- und Oberflächenfunktionalisierung

Um die Funktion biologischer Rezeptoren durch synthetische Polymere nachzubilden, kann das „Molekulare Prägen“ von Polymeren angewendet werden. Hierbei führt eine vernetzende Polymerisation funktioneller Monomere in Gegenwart eines Templates zu maßgeschneiderten Materialien. Molekular geprägte Membranen werden hergestellt um sie in die Separations- und Sensortechnologie zu implementieren.^[1] Ein Paradebeispiel für die verwendeten Monomere sind die Methacrylsäure als funktionelles Monomer und das Ethylenglykoldimethacrylat als Vernetzer. In den letzten 50 Jahren wurden viele Artikel zu kinetischen und strukturellen Aspekten der Copolymerisation von Methacrylsäure und Ethylenglykoldimethacrylat verfasst.^[11-14] Li et al.^[15] bestimmten die Reaktivitätsverhältnisse von Methacrylsäure und Ethylenglykoldimethacrylat und leiteten aus den

Ergebnissen ab, dass die Monomere zunächst alternierende Hauptketten bilden und die verbleibenden Doppelbindungen während der Polymerisation vernetzend reagieren können oder unverändert bleiben. Li et al. verwendeten in ihren Untersuchungen eine Ausgangsmischung von 25% Ethylenglykoldimethacrylat und Azobisisobutyronitril (AIBN) als Initiator bei einer Temperatur von 70 °C.

Siesler et al. untersuchten die Methylmethacrylatpolymerisation mit der NIR- und MIR/ATR-Spektroskopie und konnten PLS-Modelle zur Vorhersage des gebildeten Polymethylmethacrylates mit nur einem Faktor (MIR/ATR) und zwei Faktoren (NIR) berechnen.^[16]

Snavely und Gerasimov nahmen NIR-Spektren von Ethylenglykoldimethacrylat und dem entsprechenden Polymer auf und diskutiert die Strukturen der Banden bis zum 5. Oberton der $\nu(\text{CH})$.^[17]

Giudici et al. führten verschiedene Emulsionspolymerisationen mit Butylacrylat, Vinylacetat und Styrol als Monomere durch. Er verwendete die Raman- und NIR-Spektroskopie um die Konzentrationen der Monomere zu verschiedenen Reaktionszeiten vorherzusagen. Als erstes Ergebnis stellte sich heraus, dass bei der Verfolgung der Butylacrylatkonzentration mit der Raman-Spektroskopie eine univariate Modellbildung aufgrund der in der Startphase der Reaktion auftretenden, störenden Monomertröpfchen schlechtere Ergebnisse liefert als eine multivariate Methode. In weiteren Experimenten wurde die Laserleistung während der Spektrenaufnahme variiert und herausgefunden, dass der Einfluss dieses Effekts auf die Modellbildung verschwindend klein ist.^[9]

2.1 Problemstellung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Anwendung zerstörungsfreier Messmethoden, die auf der NIR-, MIR/ATR- und Ramanspektroskopie basieren. Es soll gezeigt werden, dass bei Verwendung der HPLC als Referenzanalyse die Erstellung von Konzentrations-Zeit-Verläufen aus den spektroskopischen Daten komplexer Reaktionen möglich ist. Als Beispiel wurde die photoinduzierte, vernetzende Methacrylsäurepolymerisation ausgewählt. Die Komplexität erfährt diese Polymerisation durch die Heterogenisierung des Reaktionssystems sowie durch das Verdampfen des leichtflüchtigen Lösemittels Dichlormethan und die damit verbundene Fehlerbehaftung in der Kalibration. In der vorliegenden Arbeit sollen nicht die technische Umsetzung und die kinetische Analyse, sondern die Extraktion von Informationen aus den gemessenen Spektren im Vordergrund stehen.

Hierzu werden Polymerisationen durchgeführt, wobei zu bestimmten Zeitpunkten eine Probe aus dem Reaktor entnommen wird. Die Probe wird spektroskopisch vermessen (s. Kap. 4) und der Monomergehalt wird mittels HPLC bestimmt. Danach wird eine PLS-Kalibration berechnet, die den Zusammenhang zwischen den Spektren und den HPLC-Daten wiedergibt, um bei späteren Polymerisationen eine Vorhersage über den Monomergehalt bei definierten Zeitpunkten nur auf Basis der Spektroskopie zu erlauben.

2. Einleitung

Steigende Anforderungen an die Leistungsfähigkeit polymerer Werkstoffe haben zu immer komplexeren Polymerisationsverfahren geführt, die auch photoinduzierte Prozesse und die Funktionalisierung von Polymeroberflächen einschließen.^[1] Die gezielte Reaktionsführung derartiger Polymerisationsverfahren erfordert aber Analysetechniken, die eine detaillierte Aufklärung der Reaktionskinetik der untersuchten Systeme erlauben. Dazu eignen sich besonders die schwingungsspektroskopischen Verfahren der Fourier-Transform-Infrarot (FTIR)-, Nahinfrarot (FTNIR)- und Raman (FT-Raman)-Spektroskopie in Kombination mit speziellen Messsonden und neuen chemometrischen Auswertalgorithmen. Im Folgenden soll dem Leser ein kurzer Überblick über die Entwicklung der für diese Arbeit relevanten Analysetechniken gegeben werden. Für eine detaillierte Zusammenfassung wird auf weiterführende Literatur verwiesen.

Im Jahr 1800 entdeckte William Herschel Wärmestrahlung jenseits des sichtbaren roten Lichtes. Bei diesem Frequenzbereich handelt es sich um das Nahe Infrarot (NIR). Vom gesamten IR-Wellenlängenbereich stieß in der Vergangenheit lediglich das längerwellige mittlere Infrarot (MIR) aufgrund seiner diskreten Banden und der Anwendung für die Strukturaufklärung auf großes Interesse. Die große Bedeutung der MIR-Spektroskopie beruht auf dem hohen Informationsgehalt eines Spektrums. Weitere Anwendungen der MIR-Spektroskopie liegen in der Bestimmung von Trägheitsmomenten, Bindungslängen, Kraftkonstanten und Symmetrieeigenschaften von Molekülen, wobei hierbei das Spektrum in der Gasphase gemessen werden muss.^[2] Der NIR-Bereich zwischen dem sichtbaren und dem MIR-Bereich galt lange als unspezifisch und wurde praktisch kaum genutzt. In den frühen 40er Jahren erschienen die ersten wissenschaftlichen Arbeiten, die das Ziel hatten, mittels NIR-Spektroskopie organische Verbindungen quantitativ nachzuweisen.^[3-6] Die Bestimmung von Einzelkomponenten in Mischungen war aufgrund der starken Überlappung der Absorptionsbanden problematisch. Durch Konstruktion geeigneter MIR-Geräte verlor die NIR-Spektroskopie wieder an Bedeutung und wurde erst in den 60er Jahren durch die Arbeiten zur Spektroskopie in diffuser Reflexion von Norris wiederbelebt^[7], welche die Vorteile der NIR-Technik als schnelle und zerstörungsfreie Methode herausstellen. Die kommerzielle Nutzung begann vor allem in der Landwirtschaft

zur Bestimmung der Feuchtigkeit und des Proteingehaltes in Getreide. Danach fand eine rasante Verbreitung in allen Bereichen der Agrarwirtschaft, Nahrungsmittelindustrie und Chemie statt. Neben der chemischen Zusammensetzung haben auch physikalisch-chemische Eigenschaften wie Partikelgröße, Härte, Wirkstoffgehalt, Kristallinität oder Wassergehalt einen Einfluss auf die Spektrenform. Dieser in früheren Zeiten als störend empfundene Effekt bietet heute die Möglichkeit zur Bestimmung gerade dieser Eigenschaften mit Hilfe der Chemometrie. Unter dem Begriff Chemometrie sind im wesentlichen folgende Methoden der multivariaten Datenanalyse zusammengefasst: Principal Component Analysis (PCA), Principal Component Regression (PCR) und Partial Least Squares (PLS). Die aus den Spektren gewonnenen Daten werden zu einem mathematischen Modell zusammengefasst und mit Ergebnissen einer entsprechenden Referenzmethode korreliert. Die NIR-Spektroskopie bietet im Vergleich zur MIR-Spektroskopie folgende Vorteile:

- Möglichkeit der Kopplung mit optischen Lichtleitern (Einsparung von Probenentnahme)
- rasche quantitative Analyse von Festkörpern durch diffuse Reflexionsmessung (bei kürzeren Wellenlängen erfolgt eine stärkere Streuung als bei längerwelliger MIR-Strahlung)
- besseres Signal/Rausch-Verhältnis
- Quarzglasdurchlässigkeit (Prozessüberwachung durch einfache Sichtfenster)
- Geringe Bandenintensität (Verdünnungen entfallen bzw. große Schichtdicken können verwendet werden)

Im Jahre 1928 wurde der Raman-Effekt von Raman und Krishnan an Flüssigkeiten und von Landsberg und Mandelstam an Festkörpern fast gleichzeitig entdeckt.^[8] Zu diesem Zeitpunkt war es nur unter großem experimentellen Aufwand möglich, Spektren im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums aufzunehmen. Nach dem zweiten Weltkrieg wurde die Raman-Spektroskopie von der Infrarot-Spektroskopie verdrängt. Mit der Entwicklung der Laser-Technik in den 60er Jahren wurde eine leistungsstarke monochromatische Lichtquelle für die Raman-Spektroskopie entdeckt. Seither vermehrten sich der Einsatz der Raman-Spektroskopie und deren Anwendungsbereiche, insbesondere nach Einführung der Laseranregung im Nahinfrarotbereich. Typische Einsatzgebiete der

Raman-Spektroskopie sind die Qualitäts- und Prozesskontrolle, die Vermessung von wässrigen Lösungen aufgrund des linienarmen Raman-Spektrums von Wasser sowie Festkörperuntersuchungen.^[2, 8] Die Raman-Spektroskopie ist gerade für Polymerisationsreaktionen attraktiv, dessen Monomere eine C=C-Doppelbindung enthalten, die während der Polymerisation verschwindet.^[9] Da es sich bei der in dieser Arbeit untersuchten Reaktion um eine photochemische Reaktion handelt, werden im Folgenden wichtige Anwendungsgebiete der Photochemie zusammengefasst.

Die Photochemie ist ein Zweig der Chemie, der sich seit etwa 1950 stürmisch entwickelt hat. In der klassischen Phase blieb die Photochemie rein empirisch und hatte primär präparative Aufgaben. Durch die schnelle Entwicklung verbesserter Lichtquellen im UV-Bereich, leistungsfähige Quellen monochromatischer Strahlung, wie z. B. Laser, und durch Anwendung ultraschneller spektroskopischer Methoden (Blitzlichtphotolyse) fand ein rasanter Anstieg der Applikationen im Bereich der Photochemie statt. Die Bedeutung der Photochemie liegt derzeit hauptsächlich auf folgenden Gebieten:^[10]

- Speicherung der Sonnenenergie durch chemische Verfahren
- Aufzeichnung von Informationen durch photochemische Verfahren
- Photochemie als „Wirkstoff“ in der chemischen Technik
- Atmosphärenchemie
- Bio-Photochemie
- Synthese
- Dünnschicht- und Oberflächenfunktionalisierung

Um die Funktion biologischer Rezeptoren durch synthetische Polymere nachzubilden, kann das „Molekulare Prägen“ von Polymeren angewendet werden. Hierbei führt eine vernetzende Polymerisation funktioneller Monomere in Gegenwart eines Templates zu maßgeschneiderten Materialien. Molekular geprägte Membranen werden hergestellt um sie in die Separations- und Sensortechnologie zu implementieren.^[1] Ein Paradebeispiel für die verwendeten Monomere sind die Methacrylsäure als funktionelles Monomer und das Ethylenglykoldimethacrylat als Vernetzer. In den letzten 50 Jahren wurden viele Artikel zu kinetischen und strukturellen Aspekten der Copolymerisation von Methacrylsäure und Ethylenglykoldimethacrylat verfasst.^[11-14] Li et al.^[15] bestimmten die Reaktivitätsverhältnisse von Methacrylsäure und Ethylenglykoldimethacrylat und leiteten aus den

Ergebnissen ab, dass die Monomere zunächst alternierende Hauptketten bilden und die verbleibenden Doppelbindungen während der Polymerisation vernetzend reagieren können oder unverändert bleiben. Li et al. verwendeten in ihren Untersuchungen eine Ausgangsmischung von 25% Ethylenglykoldimethacrylat und Azobisisobutyronitril (AIBN) als Initiator bei einer Temperatur von 70 °C.

Siesler et al. untersuchten die Methylmethacrylatpolymerisation mit der NIR- und MIR/ATR-Spektroskopie und konnten PLS-Modelle zur Vorhersage des gebildeten Polymethylmethacrylates mit nur einem Faktor (MIR/ATR) und zwei Faktoren (NIR) berechnen.^[16]

Snavely und Gerasimov nahmen NIR-Spektren von Ethylenglykoldimethacrylat und dem entsprechenden Polymer auf und diskutiert die Strukturen der Banden bis zum 5. Oberton der $\nu(\text{CH})$.^[17]

Giudici et al. führten verschiedene Emulsionspolymerisationen mit Butylacrylat, Vinylacetat und Styrol als Monomere durch. Er verwendete die Raman- und NIR-Spektroskopie um die Konzentrationen der Monomere zu verschiedenen Reaktionszeiten vorherzusagen. Als erstes Ergebnis stellte sich heraus, dass bei der Verfolgung der Butylacrylatkonzentration mit der Raman-Spektroskopie eine univariate Modellbildung aufgrund der in der Startphase der Reaktion auftretenden, störenden Monomertröpfchen schlechtere Ergebnisse liefert als eine multivariate Methode. In weiteren Experimenten wurde die Laserleistung während der Spektrenaufnahme variiert und herausgefunden, dass der Einfluss dieses Effekts auf die Modellbildung verschwindend klein ist.^[9]

2.1 Problemstellung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Anwendung zerstörungsfreier Messmethoden, die auf der NIR-, MIR/ATR- und Ramanspektroskopie basieren. Es soll gezeigt werden, dass bei Verwendung der HPLC als Referenzanalyse die Erstellung von Konzentrations-Zeit-Verläufen aus den spektroskopischen Daten komplexer Reaktionen möglich ist. Als Beispiel wurde die photoinduzierte, vernetzende Methacrylsäurepolymerisation ausgewählt. Die Komplexität erfährt diese Polymerisation durch die Heterogenisierung des Reaktionssystems sowie durch das Verdampfen des leichtflüchtigen Lösemittels Dichlormethan und die damit verbundene Fehlerbehaftung in der Kalibration. In der vorliegenden Arbeit sollen nicht die technische Umsetzung und die kinetische Analyse, sondern die Extraktion von Informationen aus den gemessenen Spektren im Vordergrund stehen.

Hierzu werden Polymerisationen durchgeführt, wobei zu bestimmten Zeitpunkten eine Probe aus dem Reaktor entnommen wird. Die Probe wird spektroskopisch vermessen (s. Kap. 4) und der Monomergehalt wird mittels HPLC bestimmt. Danach wird eine PLS-Kalibration berechnet, die den Zusammenhang zwischen den Spektren und den HPLC-Daten wiedergibt, um bei späteren Polymerisationen eine Vorhersage über den Monomergehalt bei definierten Zeitpunkten nur auf Basis der Spektroskopie zu erlauben.

3. Grundlagen

3.1 Einleitung

Die Infrarot- und Raman-Spektroskopie sind wichtige Methoden in der instrumentellen Analytik. Die Infrarot-Spektroskopie beruht auf der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung des Infrarotbereiches mit Materie. Bei der Raman-Spektroskopie tritt elektromagnetische Strahlung des UV-, VIS- oder NIR-Bereiches in Wechselwirkung mit Materie. Die Molekülschwingungen und Molekülrotationen werden bei der Infrarot-Spektroskopie durch Absorption von Strahlung einer polychromatischen Strahlungsquelle und bei der Raman-Spektroskopie durch Streuung von monochromatischem Licht wie z. B. eines Lasers angeregt.

Um die molekularen Grundlagen der Schwingungsspektroskopie zu erklären wird das Modell des harmonischen Oszillators aus der klassischen Mechanik herangezogen. Im Rahmen dieser Modellvorstellung werden zwei schwingende Punktmassen betrachtet. Diese Modellvorstellung stellt allerdings nur eine grobe Näherung der Schwingung in einem zweiatomigen Molekül dar. Der harmonische Oszillator spiegelt die potentielle Energie eines Moleküls in Abhängigkeit von der Auslenkung r durch eine Parabel wider. Aufgrund quantenmechanischer Vorstellungen existiert das System nur in bestimmten Energiezuständen. Die Abstände der Schwingungsniveaus sind beim harmonischen Oszillator äquidistant. Aus der Schrödinger-Gleichung ergibt sich, dass die Beträge der Schwingungsenergie gequantelt sind. Für die Energie in Abhängigkeit von der Schwingungsquantenzahl ergibt sich Gl. (3.1):

$$E(v) = h \cdot \nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (3.1)$$

E = Schwingungsenergie [J]

v = Schwingungsquantenzahl (1, 2, ...)

ν = Frequenz [Hz]

h = Plancksches Wirkungsquantum ($= 6.62608 \cdot 10^{-34}$ Js)

Die Frequenz ist gegeben durch Gl. (3.2):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.2)$$

k = Kraftkonstante der Bindung zwischen den betrachteten Atomen [10^{-5} Ncm^{-1}]

μ = reduzierte Masse [kg] (Gl. 3.3)

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.3)$$

wobei m_1 und m_2 die Massen der an der Schwingung beteiligten Atome sind.

Bei höheren Anregungsenergien und in der Nähe der Dissoziationsgrenze versagt das Modell des harmonischen Oszillators. Der anharmonische Oszillator beschreibt die tatsächlichen Verhältnisse in einem schwingenden zweiatomigen System besser und wird in der Praxis als physikalisches Modell verwendet. Hierbei wird in die Gleichung für die Energieniveaus das Morse-Potential eingesetzt, welches die wahre potentielle Energie exakter beschreibt. Es resultiert Gl. (3.4), die den Potentialverlauf eines schwingenden zweiatomigen Moleküls angenähert wiedergibt:

$$E(v) = h \cdot \nu \left(v + \frac{1}{2} \right) - X_D \cdot h \cdot \nu \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (3.4)$$

X_D = Anharmonizitätskonstante

Die Schwingungsenergieniveaus rücken mit steigender Energie näher zusammen und es existiert eine Dissoziationsgrenze. Beim Erreichen der Dissoziationsgrenze wird das Molekül in die Atome gespalten. In Abb. 3.1 sind die Potentialenergieverläufe des harmonischen und des anharmonischen Oszillators in Abhängigkeit vom Atomabstand r gegenübergestellt.

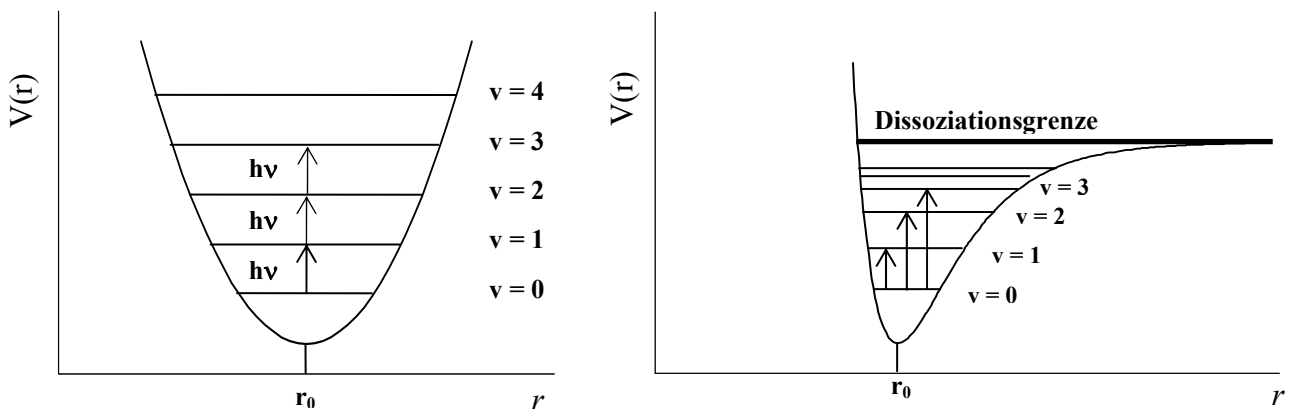


Abb. 3.1: Potentialenergie $V(r)$ vs. Atomabstand: Gegenüberstellung Harmonischer Oszillator (links) – Anharmonischer Oszillator (rechts)

Der Übergang von $v = 0$ nach $v = 1$ entspricht der Energie der Grundschiwingung. Beim Übergang von $v = 0$ nach $v = 2$ handelt es sich um die Energie der ersten Oberschiwingung, die ca. die doppelte Wellenzahl der Grundschiwingung aufweist. Die Wahrscheinlichkeit einer Oberschiwingung und die damit verbundene Intensität der Absorptionsbande nimmt mit zunehmender Größe des Quantensprunges ab. In der IR-Spektroskopie ist das Kriterium für das Auftreten und die Intensität einer Absorptionsbande eine Änderung des Dipolmomentes des betrachteten Oszillators während der Schwingung. Die allgemeine Auswahlregel für die Absorption im infraroten Bereich besagt, dass sich das Dipolmoment des Moleküls während der Schwingung ändern muss (Gl. 3.5).^[8, 10, 18, 19]

$$\frac{d\mu}{dr} \neq 0 \quad (3.5)$$

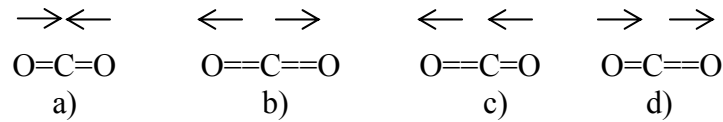
Ein permanentes Dipolmoment ist bei heteronuklearen Molekülen wie z. B. CO, H₂O usw. zu finden. Die Intensität I der Absorptionsbande (Gl. 3.6) ist proportional dem Quadrat der Dipolmomentänderung μ mit der Auslenkung r der Atome bei der Schwingung.^[19]

$$I_{IR} \approx \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)^2 \quad (3.6)$$

Die Auswahlregel für die Entstehung eines Ramansignals impliziert die Änderung der Polarisierbarkeit α einer Bindung während der Schwingung.^[19]

$$\frac{d\alpha}{dr} \neq 0 \quad (3.7)$$

Die Polarisierbarkeit ist ein Maß für die Deformierbarkeit der Elektronenwolke um eine Bindung. Sie ist bei homonuklearen Verbindungen besonders ausgeprägt, da die Elektronen gleichmäßig zwischen den Atomen verteilt sind. Die wichtige Konsequenz dieser Auswahlregeln spiegelt sich in dem komplementären Verhalten der Raman-Spektroskopie zur Infrarotspektroskopie wider. In symmetrischen Molekülen sind Schwingungen, die symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen, IR-inaktiv (keine Dipolmomentänderung), jedoch Raman-aktiv. Umgekehrt sind Schwingungen, die nicht symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen, Raman-inaktiv, jedoch IR-aktiv. In Abb. 3.2 sind zur Verdeutlichung des komplementären Verhaltens die Schwingungsmodi des CO₂-Moleküls aufgezeigt.

Abb. 3.2: Schwingungsmodi des CO_2 -Moleküls

Bei der symmetrischen Valenzschwingung (a und b) ändert sich das Dipolmoment nicht (IR-inaktiv). Die Polarisierbarkeit im gestauchten Zustand a) ist vom gestreckten Zustand b) aber verschieden (Raman-aktiv). Bei der antisymmetrischen Valenzschwingung (c und d) sind die Verhältnisse genau umgekehrt.^[8] Die Intensität einer Ramanbande wird mit Gl. 3.8 beschrieben.^[19]

$$I_{\text{Raman}} \approx \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right)^2 \quad (3.8)$$

3.2 Infrarotspektroskopie

Der Infrarotbereich erstreckt sich von 800 nm bis 10^6 nm oder in Wellenzahlen ausgedrückt von 12500 cm^{-1} bis 10 cm^{-1} . Er wird in drei Abschnitte unterteilt:^[20]

- Nahes Infrarot (NIR) 800 nm – 2500 nm (12500 cm^{-1} – 4000 cm^{-1})
- Mittleres Infrarot (MIR) 2.5 μm – 25 μm (4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1})
- Fernes Infrarot (FIR) 25 μm – 100 μm (400 cm^{-1} – 10 cm^{-1})

Im mittleren (MIR) und nahen (NIR) infraroten Spektralbereich werden Moleküle gleichermaßen angeregt. Durch Absorption von Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung kommt es zu Valenz- und Deformationsschwingungen der Moleküle. Bei einer Valenzschwingung wird die Bindungslänge und bei einer Deformationsschwingung der Bindungswinkel zwischen den Atomen eines Moleküls verändert. In Abb. 3.3 sind verschiedene Valenz- und Deformationsschwingungen dargestellt.^[8]

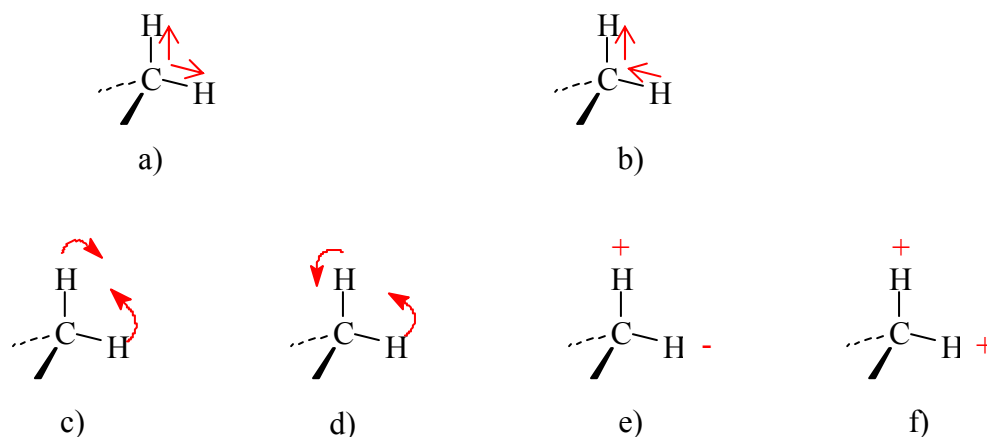


Abb. 3.3: Valenz- und Deformationsschwingungen a) symmetrische Valenzschwingung ν_s ,
b) antisymmetrische Valenzschwingung ν_{as} , c) Spreiz- (bending), d) Pendel- (rocking),
e) Torsions- (twisting), f) Kipp- (wagging) Schwingung

Der wesentliche Unterschied des NIR zum MIR liegt in der Frequenz des eingestrahnten Lichtes. Im mittleren Infrarotbereich werden vorwiegend Grundschwingungen angeregt. Eine detaillierte Zuordnung der verschiedenen Schwingungen findet sich in Lit.^[21, 22]

Im nahen Infrarot werden hauptsächlich Absorptionsbanden von Ober- und Kombinationschwingungen beobachtet, an denen neben Wasserstoff ein schweres Atom beteiligt ist (z.B.: O-H, N-H, C-H). Diese Schwingungen haben aufgrund des Massenunterschiedes eine hohe mechanische Anharmonizität und treten erfahrungsgemäß im NIR-Bereich mit der größten Intensität auf. In Tab. 3.1 sind die Bereiche typischer Schwingungen im NIR dargestellt.^[23]

Tab. 3.1: Einige typische Schwingungen des NIR-Bereiches

Wellenzahl [cm^{-1}]	Wellenlänge [nm]	Schwingungstyp
4250 - 4400	2400 - 2250	C-H Kombination
4600 - 5300	2150 - 1850	O-H, N-H Kombination
5600 - 6200	1800 - 1600	C-H 1.Oberschwingung
6300 - 7000	1600 - 1450	O-H, N-H 1.Oberschwingung
7050 - 7400	1400 - 1350	C-H Kombination
8000 - 8800	1250 - 1150	C-H 2.Oberschwingung

Kombinationsschwingungen werden durch gleichzeitige Anregung verschiedener, benachbarter Schwingungen erhalten. Hierbei entspricht die Summe der Frequenzen der Frequenz der Kombinationsschwingung. Oberschwingungen treten auf, wenn die eingestrahlte elektromagnetische Strahlung einen Schwingungszustand von $\Delta v = 2, 3, \dots$ anregt. Diese Übergänge sind mit der Anharmonizität zu erklären, da Übergänge von

$2 \leftarrow 0$, $3 \leftarrow 0$ usw. nach den quantenmechanischen Auswahlregeln des harmonischen Oszillators verboten sind. Bei Herleitung der Auswahlregeln aus den Wellenfunktionen für den anharmonischen Oszillator ergeben sich nur Näherungen und Werte für $\Delta v \neq 1$ sind erlaubt. Aufgrund der Anharmonizität entsprechen allerdings weder bei den Kombinations- noch bei den Oberschwingungen die Frequenzen den exakten Summen bzw. Vielfachen der Grundschwingungen. Mit steigendem Δv verlieren die Absorptionsbanden aber an Intensität.^[18] Die Intensitäten der NIR-Banden sind also bedeutend geringer als die Banden im MIR-Bereich. Das NIR-Spektrum ist wegen der zahlreichen Kombinationsmöglichkeiten der Obertöne und Kombinationsschwingungen komplexer als ein MIR-Spektrum. Hierdurch ist eine Auswertung des Spektrums eines Substanzgemisches durch einen einfachen Spektrenvergleich in der Regel nicht möglich und es müssen chemometrische Methoden zur Lösung qualitativer und quantitativer Probleme herangezogen werden. Der Vorteil der geringeren Intensitäten liegt in der Verwendung größerer Probenschichtdicken bzw. dem Einsatz unverdünnter Proben. Somit gestaltet sich die Probenvorbereitung bei der NIR-Spektroskopie wesentlich einfacher und die Vermessung von Feststoffen ist vergleichsweise unkompliziert.^[20] Durch Lichtleiterfasern ist eine Trennung von Messort und Spektrometer von bis zu 100 m möglich.

3.3 Raman-Spektroskopie

Der Raman-Effekt basiert auf der Annahme, dass die Wechselwirkung zwischen Materie und Licht durch einen Stoßvorgang zwischen Photonen und der Elektronenwolke des Moleküls beschrieben werden kann. Dabei ergeben sich drei Möglichkeiten der Wechselwirkung:^[19]

1. Beim elastischen Stoß eines Photons mit der Energie $h\nu_0$ verändert sich der Energiezustand des Moleküls und somit auch die Frequenz der Streustrahlung im Vergleich zur Frequenz der Lichtquelle nicht. Diese Streuung wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet.
2. Das Molekül besitzt nach einem unelastischen Stoß eine höhere Schwingungsenergie. Die emittierte Strahlung ist dabei um den Betrag $h\nu_s$ energieärmer

geworden und weist damit eine geringere Frequenz auf. Die beobachtbaren Spektrallinien werden als Stokes-Linien bezeichnet.

3. Das Molekül besitzt nach dem unelastischen Stoß eine niedrigere Schwingungsenergie. Die Energie des gestreuten Lichts ist dabei um den Betrag $h\nu_S$ größer geworden und weist eine höhere Frequenz als die Erregerstrahlung auf. Die beobachteten Spektrallinien werden als Anti-Stokes-Linien bezeichnet. Dieser Fall ist nur möglich, wenn sich das Molekül vor dem Stoß in einem angeregten Schwingungsenergiezustand befindet. Gemäß der Boltzmann-Verteilung wird bei Raumtemperatur überwiegend der Grundzustand besetzt sein, so dass die Stokes-Linien intensiver sind. Aus dem Intensitätsunterschied der Stokes- und Anti-Stokes-Linien kann daher auf die Temperatur der Probe geschlossen werden.

In Abb. 3.4 ist das Energieschema der Raman-Streuung dargestellt. Die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts (grüner Pfeil) kann entweder zum langwelligen Spektralbereich (Stokes-Raman-Streuung: roter Pfeil) bzw. zum kurzwelligen Spektralbereich (anti-Stokes-Raman-Streuung: blauer Pfeil) verschoben sein. S_0 und ν_0 sind der elektronische bzw. Schwingungsgrundzustand, S_1 und ν_1 sind der erste elektronisch bzw. schwingungsangeregte Zustand.^[19]

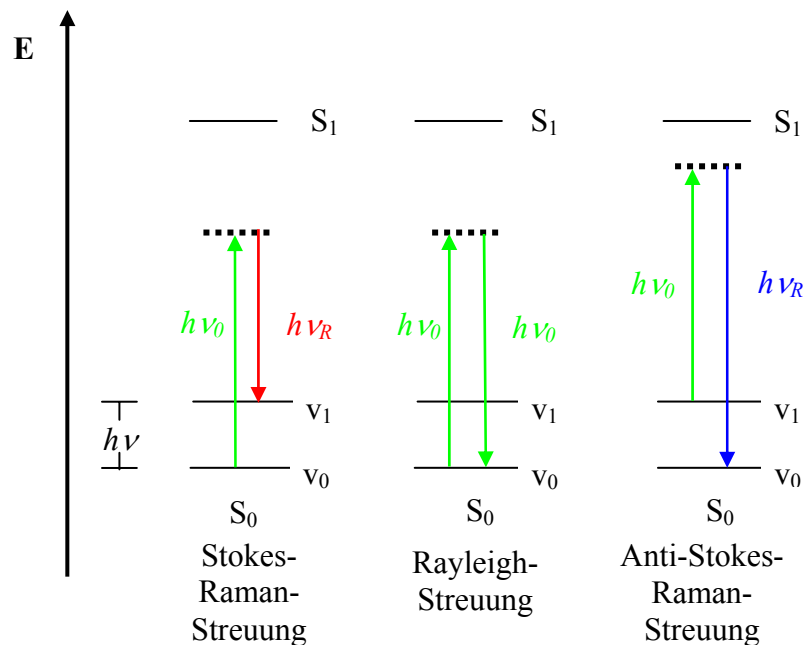


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Energiezustände bei der Rayleigh- und Raman-Streuung

Die Berechnung des Raman-Spektrums erfolgt aus der Differenz zwischen der Wellenzahl der mit einem Laser erzeugten Erregerstrahlung und der Streustrahlung, wobei der Wert der Erregerwellenzahl auf Null gesetzt wird und die Raman-Verschiebung gemäß diesem Wert aufaddiert wird. Die Ramanverschiebung der üblicherweise verwendeten Stokes-Linien erstreckt sich von $3500\text{ cm}^{-1} - 0\text{ cm}^{-1}$. Somit ist die Frequenz der Ramanbanden der Frequenz der Banden des Mittelinfrarotbereiches vergleichbar. In Tab. 3.2 sind die am häufigsten verwendeten Lasertypen zusammengestellt.^[24, 25]

Tab. 3.2: Häufig verwendete Laser in der Raman-Spektroskopie

Lasertyp	Anregungswellenlänge [nm]	Anregungswellenzahl [cm^{-1}]	Bereich des elektromagnetischen Spektrums
Ar ⁺	488,515	20491, 19417	VIS
HeNe	623	16051	VIS
GaAs	780	12820	VIS/NIR
Nd:YAG	1064	9398	NIR
Nd:YLF	262, 349, 523, 1047	38167, 28653, 19120, 9551	UV, VIS, NIR

Nd:YAG = Yttrium-Aluminium-Granat mit Nd dotiert

Nd:YLF = Yttrium-Lanthan-Fluorid mit Nd dotiert

Die Raman-Spektroskopie wird vorzugsweise in zwei gerätetechnischen Ausführungen betrieben:

- Nd-YAG-Laser-Anregung (1064 nm) auf Basis der FT-Technik
- Dioden-Laser-Anregung (400 – 800 nm) auf Basis dispersiver Systeme mit Diodenarray oder CCD (charge coupled device)-Detektion

Die Bevorzugung des einen oder anderen Systems ist stets ein Kompromiss und hängt von der Tendenz des zu untersuchenden Systems zu störender Fluoreszenz ab, die bei kurzweiliger Anregung verstärkt auftreten kann. Andererseits tritt als Folge der ν^4 -Abhängigkeit der Streulichtintensität im Falle der NIR-Laseranregung eine stark reduzierte Intensität auf, die abhängig vom verwendeten Detektor ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis zur Folge hat. Das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis kann durch Spektrenakkumulation kompensiert werden. Die Fluoreszenz tritt besonders bei Erregerwellenzahlen im sichtbaren Bereich auf, da der Anregungszustand des VIS-Ramans

näher am ersten elektronisch angeregten Zustand liegt als bei der Raman-Spektroskopie mit NIR-Laseranregung.^[19, 24, 25]

3.4 Abgeschwächte Totalreflexion (ATR)

Die abgeschwächte Totalreflexion ist eine Methode der IR-Spektroskopie, die sich die physikalischen Erscheinungen der Lichtreflexion an der Grenzfläche zweier optisch verschieden dichter Medien zunutze macht. Der Lichtstrahl wird in ein im Vergleich zur Probe optisch dichteres Medium eingekoppelt, welches sich im direkten Kontakt mit der zu untersuchenden Substanz befindet. Bei der Totalreflexion entsteht an der Phasengrenze zum optisch dünneren Medium durch Interferenz der reflektierten elektromagnetischen Strahlung eine quergedämpfte Oberflächenwelle (evaneszente Welle), die elektromagnetische Energie in das optisch dünnere Medium transportiert und deren Eindringtiefe d_p exponentiell mit der Entfernung von der Oberfläche abnimmt. In Abb. 3.5 ist der Verlauf der Feldamplitude an der Grenzfläche des optisch dichteren Mediums (1) zum optisch dünneren Medium (2) während der Totalreflexion dargestellt.^[26, 27]

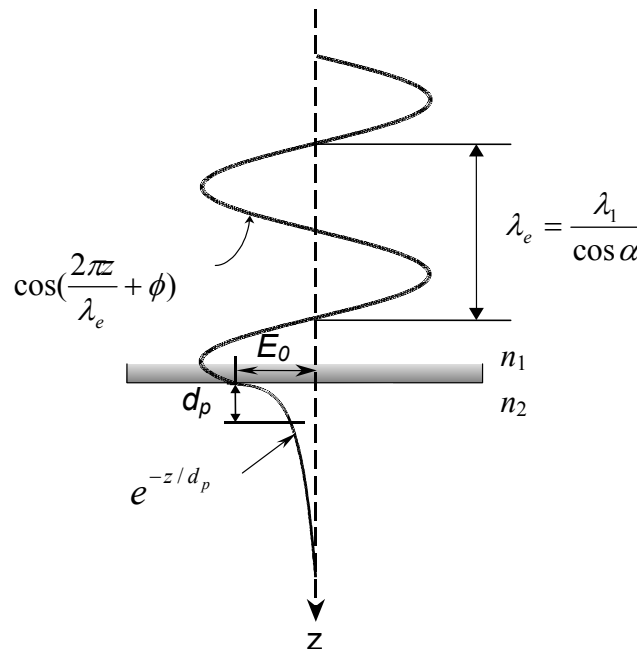


Abb. 3.5: Feldamplitude der evaneszenten Welle während der Totalreflexion an der Grenze des optisch dichteren zum optisch dünneren Medium

d_p = Eindringtiefe der evaneszenten Welle [nm]

λ_1 = Wellenlänge im optisch dichteren Medium [nm]

λ_e = Wellenlänge der stehenden Welle im optisch dichteren Medium [nm]

α = Einfallswinkel [°]

n_1 = Brechungsindex des optisch dichteren Mediums

n_2 = Brechungsindex des optisch dünneren Mediums

ϕ = Phasendifferenz

E_0 = Betrag der elektrischen Feldstärkeamplitude in der Grenzfläche

Die Eindringtiefe der so genannten „evaneszenten Welle“ d_p wird durch Gl. 3.9 beschrieben.^[26, 27]

$$d_p = \frac{\lambda_1}{2\pi \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (3.9)$$

Aufgrund der Fähigkeit des optisch dünneren Mediums, elektromagnetische Strahlung zu absorbieren, kommt es dazu, dass die Reflexion nicht mehr total ist, weshalb von abgeschwächter Totalreflexion gesprochen wird. Um ATR-Spektren messen zu können, werden spezielle Kristalle aus Zinkselenid, Germanium, Silberchlorid oder Silizium verwendet, die mit der zu untersuchenden Probe in Kontakt gebracht werden. Bei flüssigen Proben wird oft eine Zirkular-ATR-Zelle verwendet (Abb. 3.6). Durch eine Cassegrain-Optik wird die elektromagnetische Strahlung auf die kegelförmige Spitze des Reflexionskristalls, der sich im direkten Kontakt mit der zu untersuchenden Flüssigkeit befindet, gespiegelt. Der Lichtstrahl durchwandert den Kristall und wird an der Grenzfläche Kristall-Probenflüssigkeit total reflektiert. Dabei dringt er in die Probenflüssigkeit ein und sammelt durch Absorption spektrale Informationen über das untersuchte System. An der Austrittsfläche des Kristalls wird die elektromagnetische Strahlung von der Cassegrain-Optik gesammelt und zum Detektor des Spektrometers weitergeleitet.^[28]

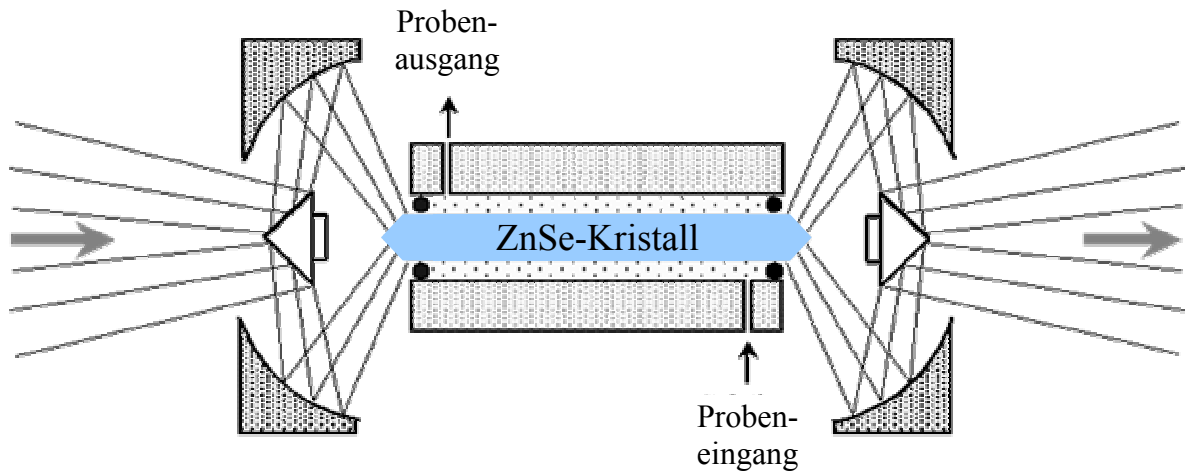


Abb. 3.6: Zirkular-ATR-Zelle der Firma SpectraTech zur Untersuchung von Flüssigkeiten in einer Durchflusszelle

Für Feststoffmessungen wird meist ein trapezförmiger Kristall verwendet, der als Sandwich zwischen zwei Metallplatten angeordnet ist oder als Horizontal-ATR eingesetzt wird. Diese Anordnung gestattet einen besseren Kontakt zwischen dem Kristall und dem Probenmaterial. Durch ein spezielles Spiegelsystem wird der Lichtstrahl auf die schräge Eintrittsfläche des Kristalls gelenkt (Abb. 3.7). Der Lichtstrahl durchquert den Kristall analog zur Zirkular-ATR-Zelle und sammelt die spektralen Informationen.^[27]

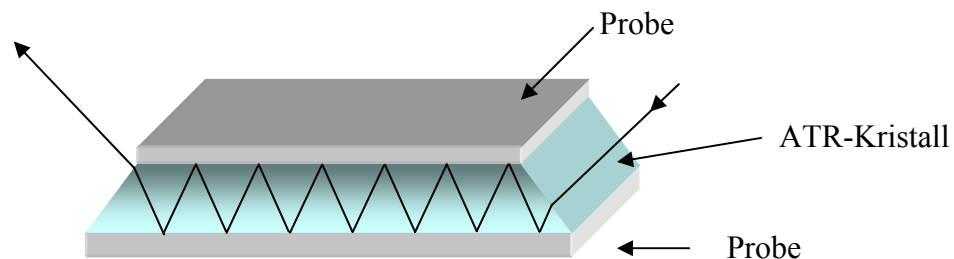


Abb. 3.7: ATR-Messanordnung zur Untersuchung von Feststoffen

Der Vorteil der ATR-Spektroskopie liegt darin, dass die Proben aufgrund der geringen Eindringtiefe (in der Größenordnung der verwendeten Wellenlänge) unverdünnt gemessen werden können. Das resultierende ATR-Spektrum unterscheidet sich allerdings vom entsprechenden Transmissionsspektrum aufgrund der wellenlängenabhängigen Eindringtiefe des Lichtstrahls. Einerseits wirkt sich die geringe Eindringtiefe nachteilig aus, da nur Information von der Oberfläche erfasst wird, andererseits stellt die geringe Eindringtiefe bei der Oberflächen- und Dünnschichtanalytik einen Vorteil dar. Ein weiteres Problem stellt die Trennung von Messort und Spektrometer dar. Um eine Trennung von wenigen

Metern zwischen Messort und Spektrometer zu erreichen, können Hohlwellenleiter oder Silberhalogenidfasern verwendet werden.^[29]

3.5 Polymerisation

Als Polymerisation werden alle Synthesen bezeichnet, die von niedermolekularen Monomeren zu hochmolekularen Polymeren führen, wobei das Monomer mindestens bifunktionell sein muss. Bei allen Polymerisationsreaktionen wird das Monomer zunächst mittels eines Initiators aktiviert. Im Idealfall ist die Reaktion beendet, wenn das Monomer restlos verbraucht ist.^[30]

Polymerisationsreaktionen können in verschiedenen Fahrweisen, wie Fällungspolymerisation, Polymerisation in Lösung, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation oder Dispersionspolymerisation betrieben werden. Nachfolgend werden die Vor- und Nachteile der verschiedenen Fahrweisen kurz aufgeführt. Die Reihenfolge, nach der die einzelnen Polymerisationsarten beschrieben werden, stellt kein Maß zur industriellen Rangordnung dar. Die für diese Arbeit primär wichtige radikalische Polymerisation wird aus didaktischen Gründen erst zum Ende dieses Kapitels behandelt.

3.5.1 Polymerisationsverfahren

3.5.1.1 Fällungspolymerisation

Einige Polymere sind in ihren eigenen Monomeren unlöslich und fallen daher bei der Polymerisation aus. Die Polymerisation läuft im ausgefallenen Polymerisat weiter. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird durch die Diffusion des Monomers zu den aktivierten Molekülketten und somit vom Aufbau des Polymers und der Rührgeschwindigkeit bestimmt. Der Vorteil dieser „Fällungspolymerisation“ liegt in dem direkten Ausfallen der Polymere in fester Form. Die Zugabe von Lösemittel verdünnt einerseits die Reaktionsmischung und senkt somit die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Andererseits wird die entstehende Polymerisationswärme besser abgeführt und gleichzeitig die Übertragung von Radikalen zum Polymer herabgesetzt, wodurch die Zahl der Verzweigungen geringer und die Molekulargewichtsverteilung enger wird.^[30-32]

3.5.1.2 Polymerisation in Lösung

Wenn Monomer und Polymer ein gemeinsames Lösemittel besitzen, wird von „Polymerisation in Lösung“ gesprochen. Vorteilhaft ist die Fähigkeit des Lösemittels, Reaktionswärme an einen Wärmetauscher (Rückflusskühler, Kühlmantel) weiterzugeben. Der Nachteil liegt in der Schwierigkeit der abschließenden Trennung des Polymers von dem verwendeten Lösemittel. Somit wird diese Fahrweise nur dann angewendet, wenn das Polymer gleich in Lösung verbleiben kann, wie z. B. bei Lackharzen.^[30-32]

3.5.1.3 Suspensionspolymerisation

Wasserunlösliche Monomere werden in Wasser suspendiert und durch Rühren in kleine Tröpfchen mit einem Durchmesser von ca. $1 - 10^{-3}$ cm verteilt. Der Initiator ist im Monomer löslich, so dass die Polymerisation im Tröpfchen gestartet wird. Nach dem Auspolymerisieren haben sich die Tröpfchen in Perlen verwandelt. Aufgrund der Aufteilung des Monomers in viele kleine, von Wasser umgebene Räume, ist die entstehende Reaktionswärme problemlos abzuführen. Ein Nachteil dieser „wassergekühlten Substanzpolymerisation“ liegt in der Anforderung an das Monomer, wasserunlöslich zu sein und an das Polymer, eine hohe Glasatemperatur zu besitzen. Ist die Glasatemperatur der Polymere niedriger als die Polymerisationstemperatur so können die entstandenen Perlen leicht deformiert werden und bei Umsätzen von 20 – 30% agglomerieren.^[30-32]

3.5.1.4 Emulsionspolymerisation

Wegen der günstigen Eigenschaft von Wasser als gutes Kühlmittel zu fungieren, werden viele Polymerisationen in Emulsion durchgeführt. Hierzu sind mindestens vier Komponenten erforderlich: Wasser als Lösemittel, ein wasserunlösliches Monomer, ein Emulgator und ein wasserlöslicher Initiator. Der Emulgator, z.B. Seife bildet größere Molekülaggregate, die Mizellen genannt werden, wobei die polaren, hydrophilen Gruppen nach außen und die hydrophoben Kohlenwasserstoffreste ins Innere der Mizelle gerichtet sind. Die Teilchengröße der Mizellen beträgt ca. $0.05 - 5 \mu\text{m}$. Das Monomer wird durch den Emulgator solubilisiert, indem es sich in die Mizellen einlagert und liegt somit teils in den Mizellen und teils in den Monomertröpfchen vor. Obwohl die Monomertröpfchen ca. 200-mal größer sind als die Mizellen, haben diese aufgrund der höheren Anzahl eine deutlich größere Oberfläche. Statistisch trifft ein in der Wasserphase gebildetes Radikal auf

eine Mizelle und somit findet die Polymerisation praktisch nur in den Mizellen statt. Der erste Schritt der Emulsionspolymerisation ist die Teilchenbildungsphase, in der die in den Mizellen durch radikalische Polymerisation verbrauchten Monomermoleküle durch Diffusion aus der Wasserphase nachgeliefert werden. Die Mizellen werden schnell größer, gehen in polymerhaltigen Latexteilchen über und stabilisieren sich durch Anlagerung neuer Seifenmoleküle aus der wässrigen Phase. Im zweiten Schritt stabilisiert sich die Anzahl der polymerhaltigen Latexteilchen. Die Größe der Latexteilchen nimmt wegen des Nachschubes vom Monomer aus den Monomertröpfchen weiter zu. Nachdem die Monomertröpfchen verbraucht sind, beginnt der dritte Schritt der Polymerisation. Hierbei polymerisiert das sich noch in den Latexteilchen befindliche Monomer aus. Die Vorteile der Emulsionspolymerisation liegen in den gut steuerbaren Reaktionsbedingungen, wie z. B. der Temperatur. Durch Einsatz von Redox-Initiatoren können bei niedriger Temperatur noch hohe Polymerisations-geschwindigkeiten erreicht werden. Das nicht polymerisierte Monomer ist durch Wasserdampfdestillation leicht abtrennbar. Andererseits gestaltet sich die Entfernung des Emulgators aus dem Polymer oft schwierig.^[30-32]

3.5.2 *Stufenwachstums- Polymerisationen*

Bei den Stufenwachstumsreaktionen bilden die Ausgangsmonomere zunächst oligomere Zwischenprodukte, aus denen erst bei fortschreitender Reaktion hochmolekulare Makromoleküle aufgebaut werden.

Zu den Stufenwachstumsreaktionen gehören die:

- Polykondensation
- Polyaddition

Als Polykondensationen werden Reaktionen bezeichnet, bei der Monomere mit funktionellen Gruppen miteinander unter Abspaltung von niedermolekularen Verbindungen, wie z.B. Wasser, reagieren. Durch Polykondensationsreaktionen werden insbesondere Polyamide, lineare Polyester, Polycarbonate, und Silicone hergestellt.

Im Gegensatz zur Polykondensation wird bei der Polyaddition kein niedermolekularer Bestandteil abgespalten. Ein Charakteristikum der Polyaddition ist der Übergang von Wasserstoffatomen von einem Grundbaustein zum anderen. Polyurethane können durch die Polyaddition von Diisocyanaten mit Diolen hergestellt werden.^[30-33]

3.5.3 Kettenwachstums-Polymerisationen

Bei den Kettenwachstums-Polymerisationen sind bei höheren Monomerumsätzen im Unterschied zu den Stufenwachstums-Polymerisationen keine bzw. nur sehr wenige Anteile an Oligomeren im Reaktionsgemisch vorhanden. Es sind hierbei nur eine aktive Spezies (Monomer) und eine wachsende Kette existent, wobei das Monomere „one by one“ an die Kette addiert wird. Die bei den Polymerisationen auftretenden Zwischenstufen bestimmen den Namen der Polymerisation. Zu den Kettenwachstums-Polymerisationen gehören die:

- Anionische Polymerisation
- Kationische Polymerisation
- Koordinative Polymerisation
- Radikalische Polymerisation

3.5.3.1 Anionische und kationische Polymerisation

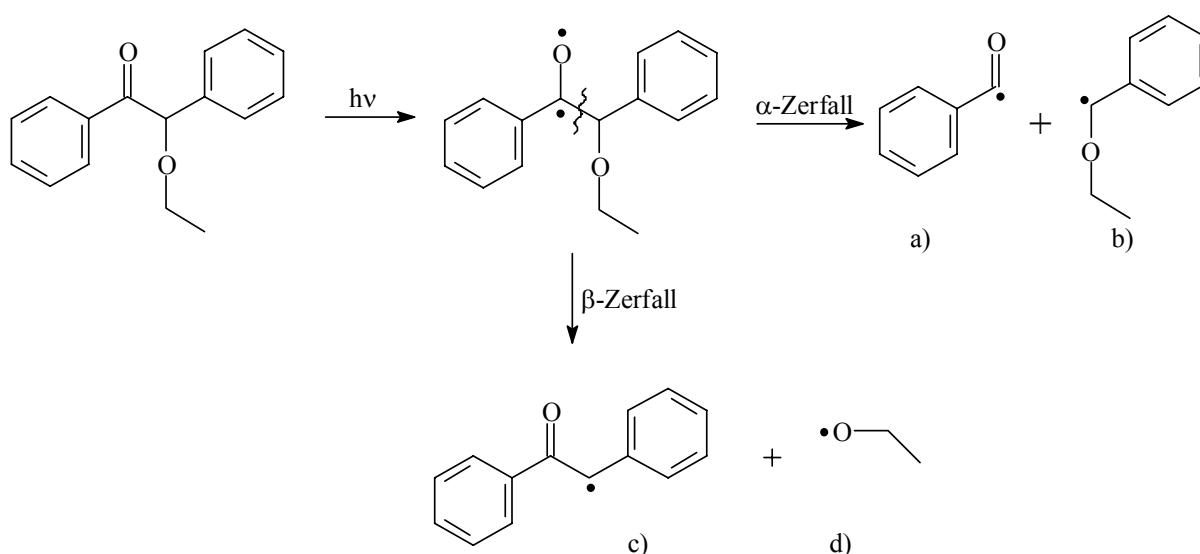
Die anionische Polymerisation wird über ein Startanion R^- initiiert, indem es den positiv polarisierten Teil des Monomers wie z. B. Halogenalkene, Aldehyde usw. angreift. Die wachsenden Ketten können aufgrund der Ladungsgleichheit nicht rekombinieren. Der Kettenabbruch erfolgt durch eine Übertragungsreaktion oder durch Zusatz eines Protonenlieferanten. Typische Initiatoren für die anionische Polymerisation sind Natriumamid ($NaNH_2$), Pyridin und metallorganische Verbindungen, wie *n*-Butyllithium. Mit den metallorganischen Initiatoren sind lebende Polymerisationen möglich, bei denen keine Abbruchs- oder Verzweigungsreaktion auftritt. Die Reaktion läuft nach vollständigem Verbrauch der Monomere bei erneuter Zugabe von Monomer weiter. Hierbei können Blockcopolymere mit definierter Blocklänge hergestellt werden. Die kationische Polymerisation verläuft, analog zur anionischen Polymerisation, über eine kationische Zwischenstufe, die den negativ polarisierten Teil des Monomers angreift. Das Monomer muss durch starke Elektronendonatorgruppen (Aldehyde, Ketone) stabilisiert werden. Als Initiatoren werden Brönstedt-Säuren, Lewis-Säuren und Salze verwendet, aus denen leicht Carbokationen entstehen können. Der Kettenabbruch erfolgt über eine Übertragungsreaktion oder durch Zusatz eines Nucleophils.^[30-33]

3.5.3.2 Koordinative Polymerisation

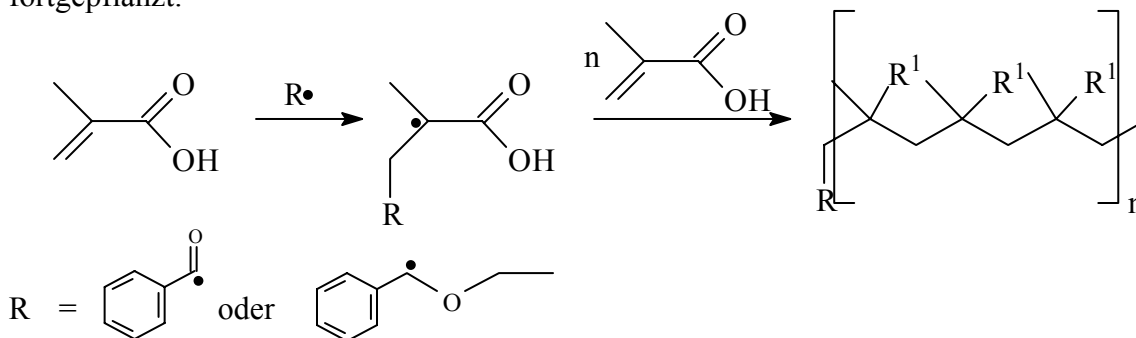
Die Darstellung unverzweigter Polymere (z. B. Polyethylen) hoher Dichte erfolgt mittels koordinativer Polymerisation bei Anwesenheit eines heterogenen metallorganischen Katalysators (z. B. des Ziegler-Katalysators aus Triethylaluminium und Titan(IV)-chlorid). Der eigentliche Insertionsschritt besteht im Einschub eines Ethenmoleküls in die im vorausgegangenen Schritt erzeugte Ti-Alkyl-Bindung. Ein Abbruch des Kettenwachstum wird durch β -H-Eliminierung oder durch gezielte Zugabe von Wasserstoff erreicht.^[30-33]

3.5.3.3 Radikalische Polymerisation

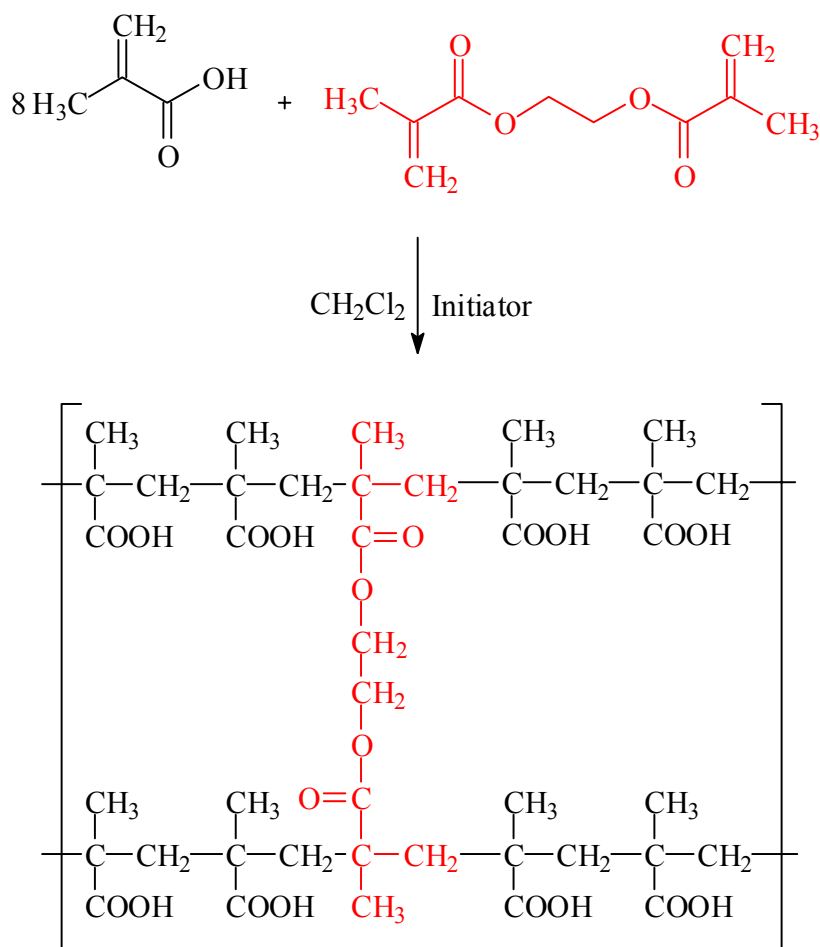
Die in dieser Arbeit untersuchte Reaktion gehört zum Typ der radikalischen Polymerisation. Die Doppelbindungen der meisten Vinyl-Verbindungen sind freien Radikalen gegenüber reaktiv, wobei sich Zwischenstufen mit endlicher Lebensdauer bilden. Die Lebensdauer dieser Spezies ist lang genug, so dass sich eine neue Doppelbindung an das Ausgangsmolekül addieren kann. Somit wird ein neues aktives Zentrum gebildet, dessen Weiterreaktion zu Polymerstrukturen führt.^[34] Der Primärakt einer solchen Reaktion beinhaltet die thermische oder, wie im vorliegenden Fall, photochemische Zersetzung des Radikalstarters, hier Ethylbenzoin. Die Zersetzung des Ethylbenzoins erfolgt über eine biradikalische Zwischenstufe, indem ein Elektron des freien p-Elektronenpaares am Sauerstoff in ein antibindendes π -Orbital übergeht. Es entstehen anschließend vorwiegend die Zerfallsprodukte a) und b) durch einen α -Zerfall. Als Nebenprodukte treten die Zerfallsprodukte c) und d) durch einen β -Zerfall auf.



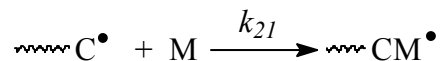
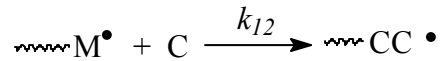
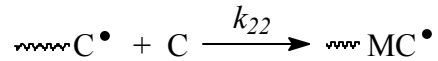
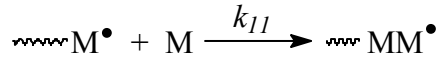
Die Lichtabsorption wird durch das ArC=O -Chromophor verursacht, es handelt sich um einen $n\pi^*$ -Übergang bei ca. 330 nm.^[35] An die Radikalbildung schließt sich die eigentliche Startreaktion an. Hierbei handelt es sich um den Angriff des entstandenen Radikals ($\text{R}\cdot$) auf die Methacrylsäure (M). Die Reaktion wird über wachsende Makroradikale fortgepflanzt.^[32, 34]



Das zweite, an der Copolymerisation teilnehmende Monomer ist der in rot dargestellte Vernetzer Ethylenglykoldimethacrylat. Für die Vernetzung der Methacrylsäureketten mit dem Ethylenglykoldimethacrylat (C) ergibt sich formal folgendes Reaktionsschema:

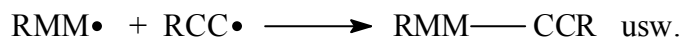
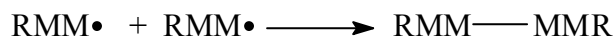
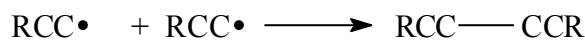


Als Kettenwachstumsschritt ist auch die Möglichkeit eines Angriffs des Initiatorradikals ($R\cdot$) auf das Vernetzermolekül (C) gegeben. Somit ergibt sich das folgende Reaktionsschema für die vernetzende Methacrylsäurepolymerisation:

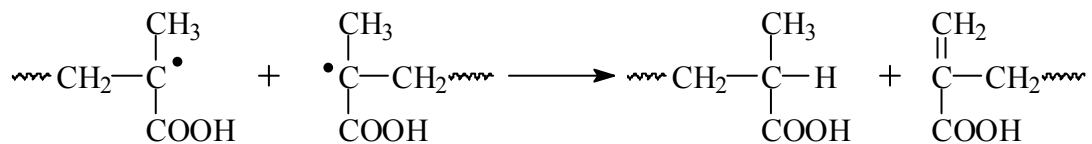


Der Kettenabbruch kommt durch Kombination zweier Radikale a), Disproportionierung b) oder Kettenübertragung c) zustande.

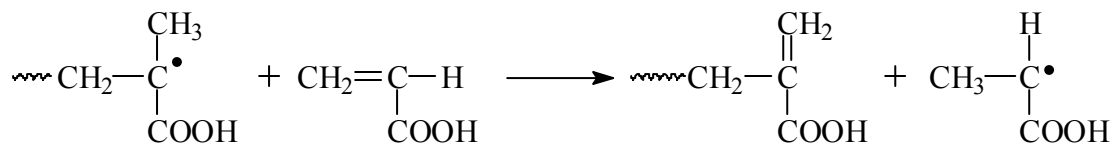
a) Kombination zweier Radikale



b) Disproportionierung



c) Kettenübertragung



3.5.4 Charakterisierung der Copolymerisationskinetik

3.5.4.1 Copolymerisationsgleichung^[30, 32]

Ein wichtiger Aspekt bei der Copolymerisation ist die Kenntnis der Zusammensetzung des Copolymers als Funktion der Monomermischung von M und C. Die Copolymerisationsgleichung beschreibt die Zusammensetzung des zu jedem Moment der Polymerisation gebildeten Polymers. Hierzu wird die in dieser Arbeit untersuchte Reaktion betrachtet. Es gibt stets zwei reaktive Kettenenden:



Aus dem Reaktionsschema für die vernetzende Methacrylsäurepolymerisation ergeben sich die oben erwähnten vier Geschwindigkeitskonstanten k_{11} , k_{12} , k_{22} und k_{21} . Zur Beschreibung der Polymerisationsgeschwindigkeit wird vereinfacht angenommen, dass die Reaktivität der wachsenden Ketten nur von der Natur der jeweiligen Endgruppe abhängt. Für die Geschwindigkeit der Abnahme von M gelten dann folgende Beziehungen 3.10 und 3.11.

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{11}[M]\sum[M^\bullet] + k_{21}[M]\sum[C^\bullet] \quad [3.10]$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_{22}[C]\sum[C^\bullet] + k_{12}[C]\sum[M^\bullet] \quad [3.11]$$

$\sum[M^\bullet]$, $\sum[C^\bullet]$ = Konzentration aller aktiven Zentren mit M- bzw. C-Einheiten am Ende

Das Einbauverhältnis der beiden Monomere lässt sich durch Division beider Gleichungen beschreiben (Gl. 3.12):

$$\frac{d[M]}{d[C]} = \frac{[M]}{[C]} \left[\frac{(k_{11}\sum[M^\bullet] + k_{21}\sum[C^\bullet])}{(k_{12}\sum[M^\bullet] + k_{22}\sum[C^\bullet])} \right] \quad [3.12]$$

Das Verhältnis $\sum[M^\bullet]/\sum[C^\bullet]$ lässt sich mit Hilfe der Näherung 3.13 für den stationären Zustand vereinfacht ausdrücken durch:

$$\frac{\sum[M^\bullet]}{\sum[C^\bullet]} = \frac{k_{21}[M]}{k_{12}[C]} \quad [3.13]$$

Bei Einführung der Reaktionsverhältnisse r (3.14)

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{und} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad [3.14]$$

folgt die Copolymerisationsgleichung (3.15).^[30, 32]

$$\frac{d[M]}{d[C]} = \frac{[M]}{[C]} \left[\frac{r_1[M] + [C]}{r_2[C] + [M]} \right] \quad [3.15]$$

3.5.4.2 Bestimmung der r -Parameter^[30, 32]

Um für ein gegebenes Monomerpaar die Polymerzusammensetzung abschätzen zu können ist die Kenntnis der r -Parameter unerlässlich. Sie lassen sich experimentell ermitteln, wenn für verschiedene Konzentrationsverhältnisse der Ausgangsmomere (3.16)

$$\frac{[M]}{[C]} = x \quad [3.16]$$

die jeweilige Zusammensetzung des bei kleinem Umsatz gebildeten Polymeren (3.17)

$$\frac{d[M]}{d[C]} = X \quad [3.17]$$

bestimmt wird. Im nächsten Schritt werden x und X in die Copolymerisationsgleichung eingesetzt (3.18).

$$X = x \left(\frac{xr_1 + 1}{r_2 + x} \right) \Rightarrow \frac{x(1-X)}{X} = r_2 - \frac{x^2}{X} r_1 \quad [3.18]$$

Die Auftragung von $x(1-X)/X$ gegen x^2/X liefert eine Gerade mit der Steigung $-r_1$ und dem y-Achsenabschnitt r_2 .^[30, 32]

3.5.4.3 Copolymerisationsdiagramme

Da die Copolymerisationsgleichung die Zusammensetzung der Copolymere nur für ein bestimmtes Comonomerenverhältnis liefert und sich das jeweilige Verhältnis der Comonomere in den meisten Fällen während der Polymerisation ändert, werden in einem Copolymerisationsdiagramm die Molenbrüche X der gebildeten Copolymere gegeneinander aufgetragen. Es eröffnen sich hier folgende Möglichkeiten für die Werte der Reaktionsverhältnisse r :

- $r_1 < 1, r_2 < 1$: Die Addition eines jeweils fremden Monomeres an die Radikale verläuft rascher als die Addition des eigenen Monomeres. Die Abneigung der Radikale das jeweils eigene Monomer zu addieren ist umso größer, je kleiner die r -Werte sind (z. B. System Styrol – Methacrylnitril).
- $r_1 = r_2 = 1$: Die Homopolymerisationsschritte verlaufen genauso schnell wie die Copolymerisationsschritte, d.h. die Zusammensetzung des Copolymeres ist gleich der Zusammensetzung der Ausgangsmischung (z. B. System Acrylnitril – Butylacrylat)
- $r_1 > 1, r_2 > 1$: Die aktiven Zentren lagern bevorzugt Monomere der eigenen Sorte an, so dass mehr oder weniger lange Blöcke entstehen (z. B. System Acrylnitril – Dodecylacrylat)
- $r_1 = r_2 = 0$: Jedes aktive Zentrum, das z. B. mit einem Monomer M_1 endet, lagert nur ein anderes Monomer M_2 an; die Polymerisation endet, wenn ein Monomer verbraucht ist. Die Zusammensetzung des Copolymeres weist unabhängig von der Zusammensetzung der Monomerenmischung immer $X = 0.5$ auf. Es resultiert ein perfektes alternierendes Copolymer (z. B. System Styrol – Vinylacetat).
- $r_1 = r_2 = \infty$: Wenn $r_1 = \infty$ ist, dann muss k_{12} und auch $k_{21} = 0$ sein. Somit wird sich M_1 nur an M_1 und M_2 nur an M_2 addieren. Es resultieren zwei Homopolymere

In Abb. 3.8 ist ein Copolymerisationsdiagramm für $r_1 = r_2 = 1$ (blau), $r_1 > 1, r_2 < 1$ (schwarz) und $r_1 < 1, r_2 < 1$ (rot) dargestellt.

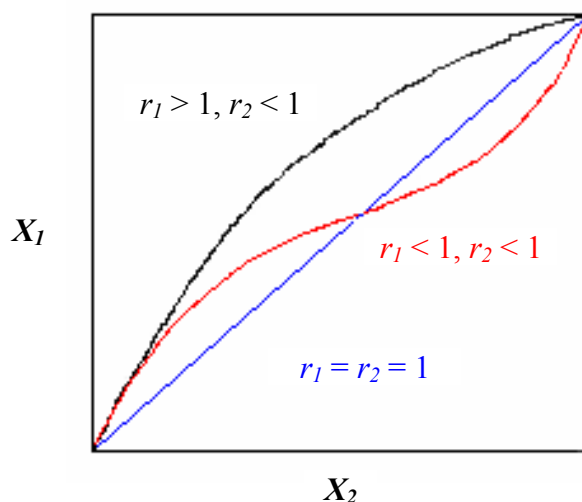
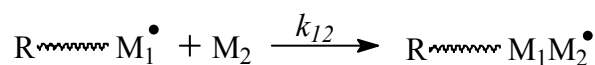


Abb. 3.8: Copolymerisationsdiagramm für ausgewählte Reaktionsverhältnisse: $r_1 = r_2 = 1$ (blau), $r_1 > 1, r_2 < 1$ (schwarz) und $r_1 < 1, r_2 < 1$ (rot)

Die r -Parameter gelten nur für einen bestimmten Typ von reaktiven Zentren, da die Mono-merreaktivitäten aufgrund von Resonanzstabilisierung, Polarität sowie sterischer Effekte sehr unterschiedlich sind. Daher werden für die radikalische, kationische und anionische Copolymerisation unterschiedliche Copolymerisationsdiagramme erhalten.^[30, 32]

3.5.4.4 Das Q - e -Schema

Das Q - e -Schema beschreibt eine Möglichkeit, die Reaktionsverhältnisse für ein gegebenes Paar von Monomeren semiempirisch zu ermitteln und ordnet jedem Reaktionspartner eine bestimmte Reaktivität Q und eine Polarität e zu, mit deren Hilfe sich die Geschwindigkeitskonstanten der Wachstumsreaktion berechnen lassen.^[30, 32, 36] Für eine Reaktion



ist die Geschwindigkeitskonstante k_{12} gegeben durch (3.19)

$$k_{12} = P_1 Q_2 e^{-e_1 e_2} \quad [3.19]$$

wobei P_1 ein für den Zustand des Radikals $\text{R} \sim \text{M}_1^\bullet$ charakteristischer Proportionalitätsfaktor ist. Q_2 ist ein Maß für die Reaktivität des Monomers M_2 , also ein Maß für die Bereitschaft des Monomers M_2 durch Reaktion mit $\text{R} \sim \text{M}_1^\bullet$ das Radikal $\text{R} \sim \text{M}_1\text{M}_2^\bullet$ zu bilden. Die Größen e_1 und e_2 beschreiben die durch die jeweiligen Substituenten bedingte Polarisierung von Radikal und Monomer, wobei

vereinfacht angenommen wird, dass zusammengehörige Radikale und Monomere gleiche Polarität und damit gleiche e -Werte besitzen. Der e -Wert ist also ein Maß für die Polarität des Radikals $\text{R} \sim \text{M}_1^\bullet$ und die des Monomers M_1 . Für r_1 folgt (3.20):^[30, 32, 36]

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{P_1 Q_1}{P_1 Q_2} \frac{e^{-e_1 e_1}}{e^{-e_1 e_2}} = \frac{Q_1}{Q_2} e^{-e_1(e_1 - e_2)} \Rightarrow r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} e^{-e_2(e_2 - e_1)} \quad [3.20]$$

Für Styrol wurde Q_1 und e_1 willkürlich auf $Q_1 = 1$ und $e_1 = -0.8$ festgesetzt. Somit ist die Berechnung der Q - und e -Werte für alle weiteren Monomere auf Basis experimentell ermittelter r_1 - und r_2 -Werte möglich. Trägt man die Q - e -Werte der Monomere in ein Diagramm ein, so erhält man das Q - e -Schema, aus dem sich näherungsweise das Verhalten von Monomerpaaren bei der Copolymerisation ablesen lässt. Je weiter links die Monomere in dem Diagramm liegen, desto geringer ist die Resonanzstabilisierung ihrer Radikale, desto energiereicher und instabiler sind die Radikale und die Polymerisationsneigung ist ziemlich gering. Die Methacrylsäure hat einen Q -Wert von 2.34. Sie steht also im Q - e -Diagramm relativ weit rechts. Das Methylmethacrylat, welches chemisch eine Hälfte des in der Arbeit verwendeten Ethylenglykoldimethacrylats repräsentiert, steht mit einem Q -Wert von 0.74 im Q - e -Diagramm weiter links und ist dementsprechend weniger reaktiv als die Methacrylsäure.^[36]

Für die Methacrylsäure ergibt sich für die Copolymerisation mit Methylmethacrylat ein r von 2.69 und für das Methylmethacrylat ein r von 0.35. Hieraus ist ersichtlich, dass die Methacrylsäure viel schneller reagiert als das Methylmethacrylat.

3.5.5 Hochvernetzende Polymerisation

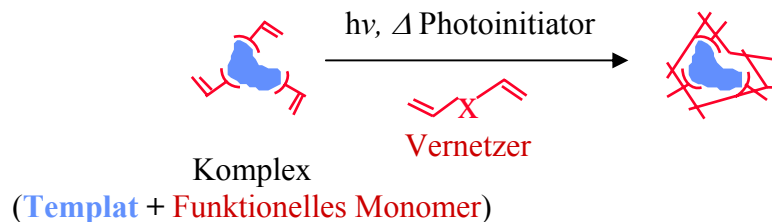
Die Copolymerisation von Divinyl-Monomeren mit Monovinyl-Monomeren führt anfänglich zur Ausbildung von Hauptketten, wobei die verbleibende Doppelbindung den Vernetzungsprozess initiiert. Zu diesem Zeitpunkt kann jede wachsende Kette mit jeder anderen wachsenden Kette intermolekular reagieren, wobei ein vernetztes Polymer entsteht. Die intramolekulare Reaktion (< 5%) von wachsenden Ketten führt zu Ringen.^[14] Bei einem bestimmten Vernetzungsgrad steigt die Polymerviskosität so stark an, dass die Mischung nicht mehr mit einem Magnetrührer durchmischt werden kann. Der Beginn dieses „Gelzustandes“ hängt vom Grad der Zyklisierung, der Reaktivität der verbleibenden Doppelbindung, der Kettenlänge, den Ausgangskonzentrationen des Vernetzermomomers

und des Lösemittels ab. Die Reaktivität der verbleibenden Doppelbindung beträgt im Durchschnitt etwa 50% der Reaktivität der Monomerdoppelbindung. In späteren Abschnitten der Polymerisation wird die verbleibende Doppelbindung aufgrund der Unerreichbarkeit infolge der hochvernetzten Polymerstruktur immer reaktionsträger.

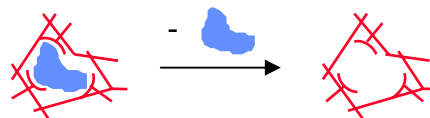
3.5.6 Molekular geprägte Polymere

Unter molekularem Prägen ist eine vernetzende Polymerisation funktioneller Monomere um ein Templat zu verstehen. Das Templat wird nach der Polymerisation aus der entstandenen dreidimensionalen Struktur des Polymers entfernt. Zurück bleibt im Polymer ein Abdruck (Imprint) dessen Geometrie der funktionellen Gruppen durch die chemische Natur des Templates vorgegeben ist. Dieser Vorgang führt zu Materialien, in denen die Funktion biologischer Rezeptoren durch synthetische Polymere nachgebildet ist.^[37] In Abb. 3.9 ist der Prägemechanismus molekular geprägter Polymere (MIP, Molecular Imprinted Polymer) dargestellt.

1. Vernetzende Copolymerisation



2. Extraktion des Templates



3. Applikation



Abb. 3.9: Prägemechanismus von MIPs

Das Templat (blau) mit dem funktionellen Monomer wird als Komplex bezeichnet. Im 1. Schritt findet die Copolymerisation mit dem Vernetzer (rot) statt, die mit einem Initiator

gestartet wird. Der Vernetzer ist hierbei für die Stabilisierung der mit einer für das Templat „passenden“ Anordnung von funktionellen „Haftgruppen“ verantwortlich. Eine Hohlraumstruktur, die aus einer Homopolymerisation ohne Vernetzer resultiert, würde sich bei Zugabe von Lösemittel auflösen. Im zweiten Schritt wird das Templat aus der entstandenen Hohlraumstruktur extrahiert. Der 3. Schritt beschreibt eine Anwendung der MIPs, z.B. der Chromatographie, wobei ein gleiches oder strukturell ähnliches Molekül (grün) in die Hohlraumstruktur eingelagert wird.

Die spezifische Hohlraumstruktur wird nicht durch niedermolekulare Moleküle, sondern durch die fixierte Konformation der Polymerkette bestimmt. Ein oft verwendetes System basiert auf Copolymeren aus Ethylenglykoldimethacrylat und Methacrylsäure. Bei der Primärstruktur des Methacrylsäure/Ethylenglykoldimethacrylat-Systems ist aus kinetischen Messungen bekannt, dass die Methacrylsäure bei einer Temperatur von bis zu 40°C eine Tendenz zur Homopolymerisation besitzt. Theoretisch wird hierdurch ein Polymer synthetisiert, welches einen Überschuss Methacrylsäure in den Polymerketten im Anfangsstadium der Polymerisation und einen Überschuss an Ethylenglykoldimethacrylat im späteren Stadium der Polymerisation enthält. Die Polymerketten der Methacrylsäure sind zumeist syndiotaktisch, wobei das Ausmaß der Taktizität vom Templat, dem Lösemittel und der Temperatur beeinflusst wird. In welchem Ausmaß die Taktizität des Polymers die Erkennungseigenschaften beeinflusst, ist bis heute nicht eindeutig geklärt.

In der Sekundärstruktur spielt das Verhältnis der Kettenfortpflanzungsgeschwindigkeit der Copolymerisation zur Dissoziationsgeschwindigkeit des Templats aus dem Komplex eine große Rolle. Wenn das Verhältnis hoch ist, sind die Templat-Komplexe aufgrund der großen Vernetzung quasi eingefroren. Bei extrem hohem Verhältnis bauen sich Spannungen in der Polymerhülle auf, welche die Geometrie der Hohlräume nach Entfernen des Lösemittels und Templats beeinträchtigen. Die Spannungen sind mit dem hohen Grad der Vernetzung zu erklären. Das System (z. B. Methacrylsäure – Ethylenglykoldimethacrylat) versucht diesen Spannungen auszuweichen, indem nur eine der Doppelbindungen des Vernetzers reagiert. Ist das Verhältnis klein, so hat das Templat genügend Zeit zur Dissoziation bevor sich eine Hohlraumstruktur gebildet hat.

In Lösungspolymerisationen entscheiden die Eigenschaften des Lösemittels, ob das Polymer ausfällt oder während der Polymerisation in Lösung verbleibt. Die Polymerisation von Divinyl-Monomeren ergibt im Falle der Verwendung eines guten Lösemittels

(Dichlormethan) eine einheitliche Verteilung der Vernetzung, während bei Verwendung eines schlechten Lösemittels (THF, Benzol, Wasser) eine heterogene Verteilung der Vernetzung resultiert und dabei ein dauerhaft poröses Polymer gebildet wird.^[38-42] Diese Poren können sich beim anschließenden Quellen verändern, in den häufigsten Fällen bleiben sie bei hohen Vernetzungsgraden weiter bestehen.

Die makroporöse Struktur der geprägten Polymere, die aus der Polymerisation von Monomeren mit hohem Vernetzungsgrad resultieren, tritt erst nach der Phasentrennung auf (Abb. 3.10). Im Schritt a) sind noch frei bewegliche Ketten vorhanden, die sich in Schritt b) um einen Hohlraum fixieren. Die Mikroporen liegen in der Größenordnung einiger Nanometer vor. Beim Übergang von b) zu den Mikroaggregaten c) wird das System heterogen und die Teilchen werden sichtbar. Bereich d) illustriert Makropartikel, die sich aus Agglomeraten gebildet haben.

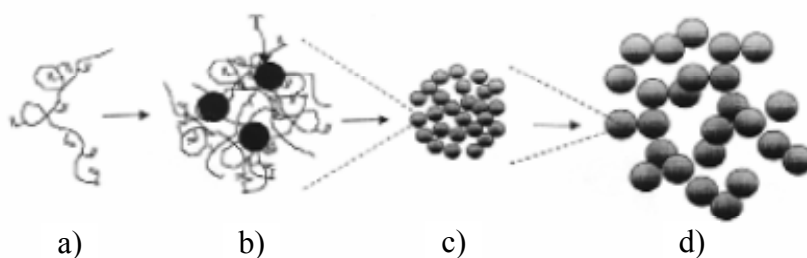


Abb. 3.10: Strukturbildung für molekular geprägte Polymere (MIP)

3.6 Chemometrische Auswertemethoden für die Prozesskontrolle

3.6.1 Einleitung

Mit der Einführung chemometrischer Auswerteverfahren tritt eine Veränderung des Erscheinungsbildes der modernen Analytischen Chemie auf. Durch Unterstützung leistungsstarker Computer können die großen Datenmengen, die heute durch moderne Analysengeräte generiert werden, verarbeitet werden. Chemometrie wird als chemische Disziplin definiert, bei der mathematische und statistische Methoden zur Planung optimaler Messverfahren und zur Gewinnung maximaler chemischer Informationen bei der Analyse chemischer Daten eingesetzt werden. Sie beinhaltet alle multivariaten Kalibrationsverfahren bei denen im Gegensatz zur univariaten Kalibration die gesamte spektrale Information verarbeitet wird.^[23, 43]

3.6.2 Quantitative Spektroskopie

Die quantitative spektroskopische Problemlösung läuft in zwei Schritten ab: der „Kalibration“ und der „Vorhersage“. Im ersten Schritt wird ein Kalibrationsdatensatz aus Spektren von Proben bekannten Gehalts erstellt. Der Gehalt der Proben wird hierbei durch andere unabhängige Analysenmethoden bestimmt. Ziel der quantitativen Kalibrierung ist es, einen Zusammenhang zwischen einer messbaren Systemgröße wie z. B. der Absorbanz einer gut auswertbaren Absorptionsbande und einer oder mehrerer Systemeigenschaften wie z. B. der Konzentration einer Komponente herzustellen.

Die physikalische Grundlage der Kalibrierung und Vorhersage ist bei der Ramanspektroskopie durch die Proportionalität zwischen der Intensität der Ramanbande und der Konzentration des Analyten und bei der IR- und NIR-Spektroskopie durch das Lambert-Beersche-Gesetz gegeben. Das Lambert-Beersche-Gesetz beschreibt den linearen Zusammenhang zwischen Absorbanz und Konzentration. Die Absorbanz wird aus Einheitsgründen mit einem „ x “ und die Konzentration mit einem „ y “ symbolisiert. Die Modellgleichung lautet entsprechend dem Lambert-Beerschen-Gesetz somit:

$$x = \varepsilon \cdot d \cdot y \quad (3.21)$$

Wird die Gleichung nach der Konzentration y umgestellt folgt die Vorhersagegleichung:

$$y = \frac{x}{\varepsilon \cdot d} \quad (3.22)$$

x = Absorbanz

y = Konzentration [mol/L]

ε = molarer Absorptionskoeffizient [1000 cm²/mol]

d = Schichtdicke der Küvette [cm]

Da der Absorptionskoeffizient eines Stoffes meist unbekannt ist und die Schichtdicke der Küvette während der Messung unverändert bleibt, wird der Faktor $1/d \cdot \varepsilon$ durch einen Parameter b zusammengefasst. Dessen Ermittlung ist Ziel des Kalibriervorganges. Es folgt eine allgemeine Formulierung des linearen Modells:

$$y = b \cdot x \quad (3.23)$$

Aus diesem Ansatz können Modelle durch univariate Regression erstellt werden. Voraussetzung ist eine für die zu bestimmende Komponente störungsfreie, charakteristische Bande im Spektrum.^[23, 44] Die Absorbanzmaxima oder die Peakflächen werden bei der univariaten Kalibration gegen die entsprechenden Konzentrationen aufgetragen. Der aus den Absorbanz-/Konzentrationsdaten errechnete Modellparameter b gestattet dann die Vorhersage der Konzentrationen unbekannter Proben aus deren Spektren. Abbildung 3.11 fasst das Prinzip der univariaten Regression graphisch zusammen.^[23]

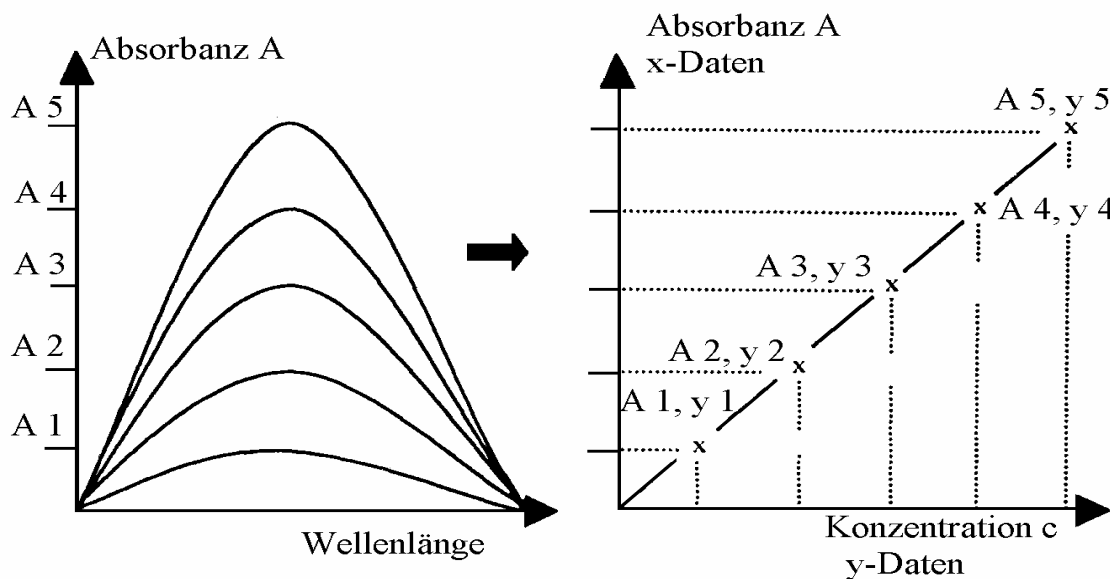


Abb. 3.11: Prinzip der univariaten Regression

Die Vorhersagegenauigkeit der univariaten Kalibration ist in den meisten Fällen aufgrund verschiedener Einschränkungen unzureichend.

- Probleme können bei neuen, nicht kalibrierten Proben auftreten. Da die Konzentration nur durch die Intensität bei einer Wellenlänge oder bei einem eingeschränkten Wellenlängenbereich im Spektrum korreliert wird, können Ausreißer oder unbekannte Störkomponenten nicht detektiert werden.
- Das Detektorrauschen wird bei der Berechnung des Modells mitverwendet und unterliegt somit statistischen Signalschwankungen. Andere Messtechniken wie die diffuse Reflexionsmessung unterliegen nicht dem Lambert-Beer'schen Gesetz.

- Bei der Bestimmung von Mehrkomponentensystemen ist eine ausreichende Trennung der Peakmaxima der verschiedenen Komponenten in der NIR-Spektroskopie nicht immer gegeben. Des weiteren impliziert das Lambert-Beersche-Gesetz eine lineare Additivität der Absorbanzen aller Komponenten, so dass eine lineare Kalibrationsfunktion b bei der Auftragung der Absorbanzen gegen die Konzentrationen resultieren sollte. Das Auftreten intermolekularer Wechselwirkungen oder Temperatureinflüsse auf die Proben kann eine Verzerrung auf die entsprechenden Banden ausüben.

Die Analyse von Mehrkomponentensystemen ist in den meisten Fällen unmöglich, da eine isolierte, ungestörte Absorptionsbande nur sehr selten auftritt. Durch Einbeziehung weiterer Wellenlängen in die Datenreihe wird die univariate Regression zur MLR (Multi-Linear-Regression) erweitert. Die Form der Modellgleichung bleibt unverändert. Ein Spektrum kann als Vektor aufgefasst werden. In der vektoriellen Darstellung eines Spektrums stellen die bei k Wellenlängen/Wellenzahlen gemessenen Absorbanzen (Intensitäten) einen Punkt in einem k -dimensionalen Raum dar. Aus dem Vektor der Absorbanzwerte bei der univariaten Regression wird bei der MLR eine X -Matrix, die in den Spalten Intensitäten bei einer Wellenlänge und in den Zeilen ausgewählte Wellenlängen der verschiedenen Proben enthält.^[23, 44]

$$y = b_0 + \left(\sum_{i=1}^k x_i \cdot b_i \right) + E \quad (3.24)$$

y = Wert des zu bestimmenden Parameters (z.B. Konzentration)

x_i = Absorbanz der k -ten Wellenzahl/Wellenlänge

k = Anzahl der Datenpunkte

b_0 = konstanter Parameter zur Berücksichtigung konstanter Grundsignale

b_i = Modellparameter der k -ten Wellenzahl/Wellenlänge

E = spektrale Residuen

Ein Problem bei der MLR bereitet die Unzulänglichkeit des entsprechenden Algorithmus, der die Multikollinearität der überlappenden Banden nicht lösen kann. Ziel einer Analyse ist möglichst ein Vollspektrum der Substanz aufzunehmen. Die Spektrenmatrix ist singulär und die Matrixinversion somit fehlerbehaftet.^[23, 43, 44]

3.6.3 Faktorielle Methoden

Unter Nutzung des Lambert-Beerschen-Gesetzes bei den univariaten Methoden ist die Modellierung einer spektralen Information, deren Änderung nicht auf Konzentrationsunterschieden beruht, nicht möglich. Somit müssen „Faktorielle Methoden“ wie die Principal Component Analysis (PCA), die Principal Component Regression (PCR) oder die Partial Least Squares (PLS) Regression zur Lösung qualitativer Probleme (PCA) bzw. quantitativer Probleme (PLS) herangezogen werden. Faktorielle Methoden ersetzen die Reinsubstanzspektren durch abstrakte Spektren, welche alle Veränderungen im Datensatz beschreiben können. Außerdem verwenden faktorielle Methoden numerische Algorithmen, um die Vielzahl der korrelierten Variablen auf wenige unkorrelierte Variablen zu reduzieren und ein lösbares Gleichungssystem zu erhalten. Ziel der Kalibration ist bei den univariaten Methoden die Ermittlung des Modellparameters b , der durch Umstellung aus Gl. (3.23) erhalten werden kann. Bei den quantitativen multivariaten Methoden ist dieser Schritt komplizierter, da ein Übergang von der Vektorschreibweise in die Matrizenform stattgefunden hat. Zur Ermittlung von b müssen die Matrizen invertiert werden, um durch mathematische Umformung b freizustellen. Der erste Schritt impliziert die Erweiterung der Modellgleichung um die transponierte Datenmatrix X^T :

$$y \cdot X^T = X \cdot b \cdot X^T \quad (3.25)$$

Im zweiten Schritt werden die Matrizen invertiert:

$$y \cdot X^T \cdot (X^T \cdot X)^{-1} = X \cdot b \cdot X^T \cdot (X^T \cdot X)^{-1} \quad (3.26)$$

$$(X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot X = 1 \quad (3.27)$$

Mit (3.27) folgt

$$(X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot y = b \quad (3.28)$$

Somit ist der Modellparameter b zugänglich.^[23, 43, 44]

3.6.4 Principal Component Analysis (PCA)

Das Ziel der PCA, die lediglich für qualitative Problemstellungen angewendet werden kann, ist es, den aussagekräftigen Teil der Spektren von den überflüssigen Informationen zu trennen. Hierbei wird der verfügbare Satz der k -dimensionalen Daten

(Kalibrationsspektren mit k Datenpunkten) auf eine geringe Anzahl sogenannter Hauptkomponenten reduziert. Für die Darstellung eines Spektrums werden die Intensitätswerte in einer Zeile nebeneinander angeordnet. Im k -dimensionalen Raum besteht jedes Spektrum aus nur einem Punkt. Dieses Verfahren wird für jedes Spektrum angewendet. Die Spektraldaten, die immer dieselbe Anzahl von Wellenlängen enthalten, werden in einer Reihe untereinander aufgeführt. Es entsteht eine $k \cdot n$ Datenmatrix X (k Wellenlängen und n Spektren/Proben). Wie in Abb. 3.12 dargestellt, teilt die PCA die ursprüngliche Datenmatrix X ($k \cdot n$), deren x -Werte untereinander wellenlängenabhängig sind, in zwei kleinere Matrizen auf, die als Scores T ($p \cdot n$) und Loadings P ($k \cdot p$) bezeichnet werden. In Gl. (3.29) ist die Modellgleichung für die PCA-Modellierung aufgezeigt.^[44, 45]

$$X = T \cdot P + E \quad (3.29)$$

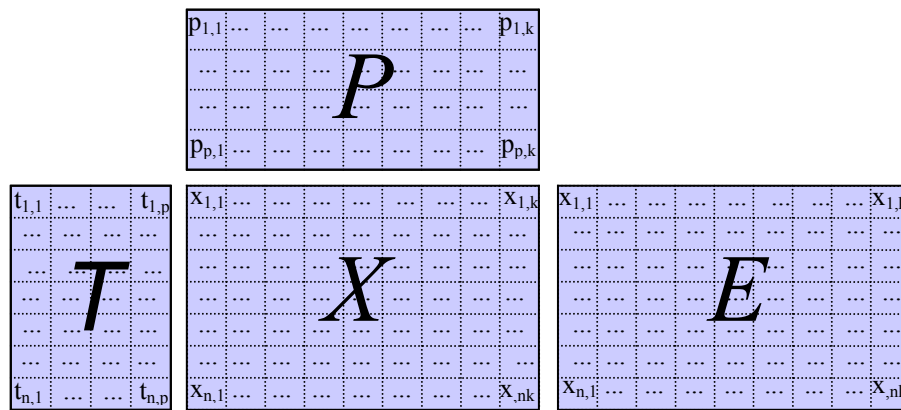


Abb. 3.12: Aufteilung der Datenmatrix bei der Hauptkomponentenanalyse

- X = Datenmatrix aus n Zeilen und k Spalten
- T = Matrix der Faktorenwerte mit n Zeilen und p Spalten (Scorematrix)
- P = Matrix der Loadings mit p Zeilen und k Spalten (Loadingsmatrix)
- E = Residuals (n Zeilen und k Spalten)
- k = Anzahl der Datenpunkte (Wellenzahlen/Wellenlängen) eines Spektrums
- n = Anzahl Messungen (Proben bzw. Spektren)
- p = Anzahl der Faktoren

Der Zusammenhang zwischen Loadingsmatrix P und der ursprünglichen Datenmatrix X wird über die Scorematrix T hergestellt. Die Loadingsmatrix beschreibt alle systematischen Veränderungen in der Datenmatrix und besteht aus „Spektren“ voneinander unabhängiger

Einflussgrößen. Die Scorematrix enthält die wesentlichen Merkmale der physikochemischen Eigenschaft aus der Projektion vom k -dimensionalen Probenraum auf den p -dimensionalen Faktorenraum, d.h. es handelt sich bei den Scorewerten konkret um Gewichtungen der Loadings in dem betrachteten Faktor. Um die Vorgänge bei der PCA zu verdeutlichen werden die Datenpunkte der bei drei Wellenlängen gemessenen Spektren dreidimensional dargestellt (Abb. 3.13).^[43-45]

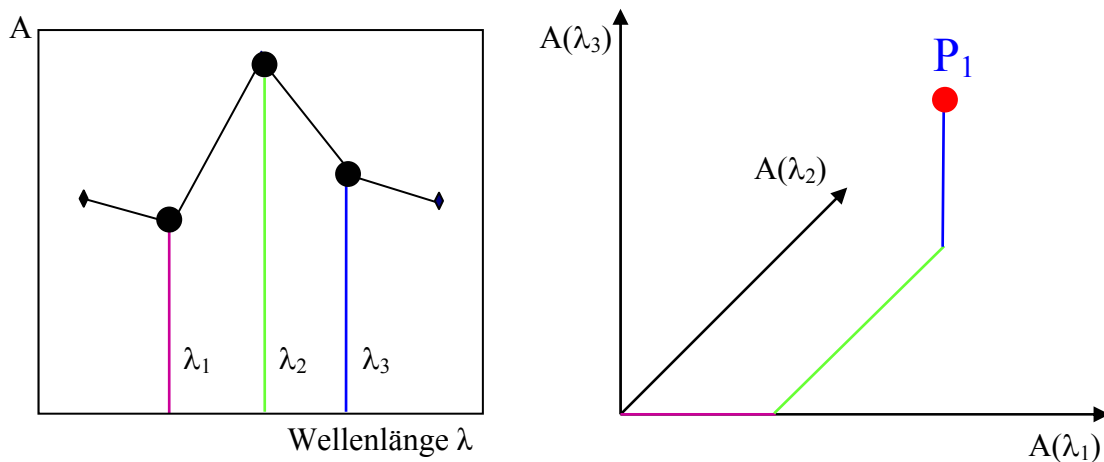


Abb. 3.13: Vektorielle Darstellung eines Spektrums mit drei Datenpunkten im dreidimensionalen Raum

Wenn diese Operation für n gemessene Spektren durchgeführt wird, entsteht ein n -zähliger Datencluster im k -dimensionalen Raum (in unserem Beispiel 3-dimensional). Im nächsten Schritt wird der Ursprung des Koordinatensystems in das Zentrum des n -zähligen Datenclusters gelegt. Die Faktoren (Principal Component, PC) werden nach dem Kriterium maximaler Varianz bestimmt. Jeder hinzukommende Faktor steht orthogonal auf dem vorausbestimmten Faktor und beschreibt das Maximum an Varianz, das durch den vorangegangenen Faktor nicht erfasst wurde. Aufgrund dessen ist die Wahl der optimalen Anzahl an Faktoren für die Qualität des PCA-Modells sehr wichtig. Bei Auswahl einer zu geringen Faktorenzahl wird die spektrale Information unzureichend erkannt (Underfitting). Bei zu hoher Zahl an Faktoren wird spektrales Rauschen in das Modell übernommen (Overfitting).^[43-45]

Bei der Anwendung eines Faktors auf ein Spektrum wird ermittelt, wie stark der Einfluss des betrachteten Faktors in dem Spektrum vertreten ist. Die Stärke dieses Einflusses ist der Score-Wert t dieses Spektrums im betreffenden Faktor. Um die Bedeutung der Begriffe Faktoren, Loadings und Scores zu verdeutlichen, ist in Abb. 3.14 ein Datenpunkt im dreidimensionalen Raum durch zwei Faktoren auf eine Ebene projiziert worden.^[46]

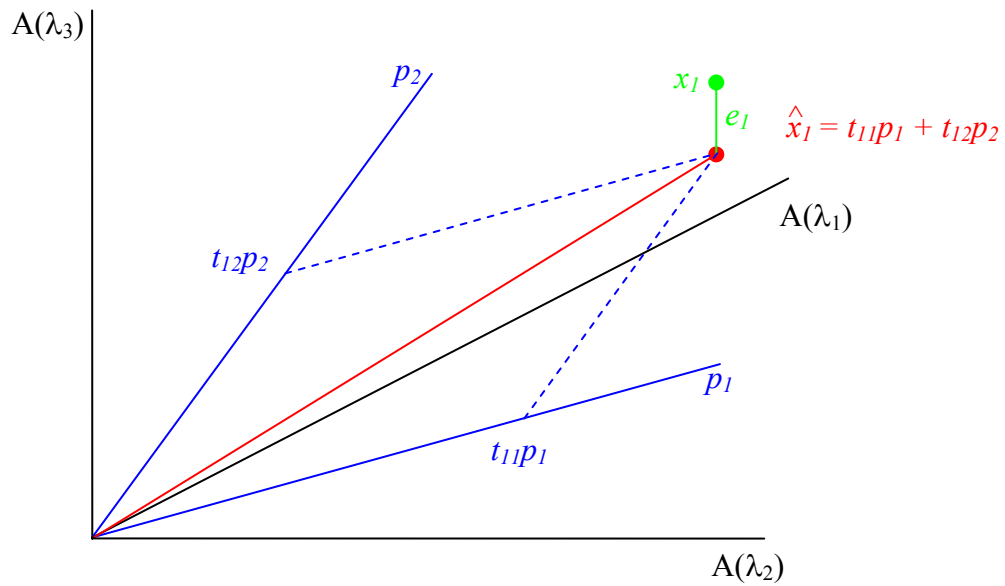


Abb. 3.14: Projektion eines Spektrums im dreidimensionalen Raum auf eine Ebene

Der Datenpunkt x_1 im dreidimensionalen Raum kann durch Linearkombination der zwei Vektoren p_1 und p_2 und einen Vektor e_1 ausgedrückt werden. Die Vektoren p_1 und p_2 spannen hierbei eine Ebene auf und e_1 verbindet x_1 mit dem Endpunkt des resultierenden Vektors aus p_1 und p_2 . Der kürzeste Weg von e_1 kann nur erhalten werden, wenn e_1 senkrecht zu der Ebene steht und dementsprechend ist \hat{x}_1 der am nächsten gelegene Punkt von x_1 . Für die nicht eingezeichneten Punkte \hat{x}_2 und \hat{x}_3 sind die kürzesten Entfernungen zu den analogen Punkten x_2 und x_3 e_2 und e_3 . \hat{x} sind die Projektionen von x in die Ebene, die durch p_1 und p_2 definiert werden. Diese Projektionen minimieren durch geeignete Wahl der Koeffizienten t (Scores) die Länge des Vektors e . Durch ein Least-Squares-Verfahren wird die Ebene gewählt, die in Summe die kürzest möglichen Abstände e zu allen Punkten aufweist. Die Vektoren p_1 und p_2 , die diese neue Ebene aufspannen, sind die ersten zwei Faktoren von X .

3.6.5 Quantitative Partial-Least-Squares-Regression

Der PLS-Algorithmus ist die meist verwendete Methode bei der Bearbeitung quantitativer Probleme. Die Informationen der Substanzspektren werden mit der entsprechenden chemischen oder physikalischen Größe verglichen, Veränderungen der Datenpunktstrukturen erkannt und miteinander verknüpft. Nach Zerlegung der Datenmatrix in die

Eigenvektoren werden diese nach sinkendem Eigenwert sortiert. Die erste Komponente ist für die Hauptveränderung (mathematisch: die größte Varianz) des Spektrums charakteristisch. Höhere Faktoren repräsentieren den störenden Rauschanteil des Spektrums. Die Besonderheit des PLS-Algorithmus liegt in der Fähigkeit der gleichzeitigen und voneinander abhängigen Faktorisierung der Substanzspektren und der Parameterdaten. Die Scores werden also aus den spektralen Daten und den Konzentrationen ermittelt. In Abb. 3.15 ist die Systematik des PLS-1 Algorithmus dargestellt.

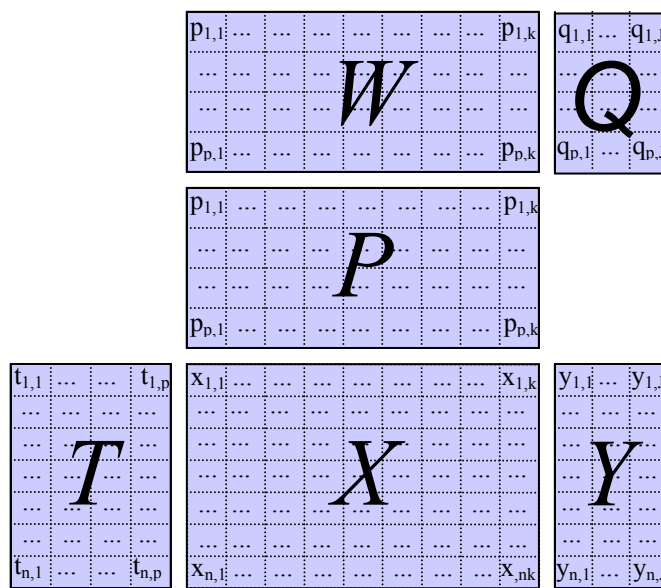


Abb. 3.15: Systematik des PLS-1 Algorithmus

In der Scorematrix sind die Parameterinformationen enthalten und werden durch multiple lineare Regression mit den tatsächlichen Parameterwerten (y) über eine Korrelationsmatrix Q verknüpft.^[43, 44] Die Loadingsmatrix W beinhaltet in ihren Zeilen die Loadings Weights. Sie haben die Aufgabe die Scores aus der X -Matrix zu berechnen (Gl. 3.30). Die P -Matrix drückt den Beitrag der X -Variablen zum Modell aus, somit können mit den t-Scores die Spektren rekonstruiert werden.^[43-45, 47] In Gl. (3.30) und Gl. (3.31) sind die Modellgleichungen für die PLS-Modellierung aufgezeigt.

$$X = T \cdot W + E \quad (3.30)$$

$$Y = T \cdot Q + F \quad (3.31)$$

4. Experimenteller Teil

4.1 Verwendete Substanzen

Die für die Polymerisationsversuche verwendeten Chemikalien und die dazugehörigen relevanten physikalischen Daten sind in Tab. 4.1 aufgelistet. Der Methacrylsäure sowie dem Ethylenglykoldimethacrylat sind vom Chemikalienhersteller ca. 100 – 250 ppm 4-Hydroxyanisol zur Stabilisierung zugesetzt worden. Da dieser Inhibitor/Stabilisator hemmend auf die Polymerisationsreaktion der Monomere wirkt, werden sie durch Reinigungsoperationen aus den Monomeren entfernt. Die Methacrylsäure wird hierzu im Vakuum bei einem Druck von 6 – 7 mbar und einer Temperatur von 52 °C destilliert. Zur Reinigung des Ethylenglykoldimethacrylats werden ca. 500 mL Ethylenglykoldimethacrylat mit ca. 24 g Inhibitor entfernter der Fa. Merck in einem 1 L Rundkolben unter Argon versetzt und für 24 h mit einem Magnetrührer durchmischt. Der Inhibitorgehalt wird bei dem Ethylenglykoldimethacrylat mittels HPLC bestimmt. Es resultiert eine Abnahme des Inhibitorgehalts von 35%, der unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht weiter reduziert werden kann.

Tab. 4.1: Verwendete Substanzen

Substanz	Verwendung	M [g/mol]	Sdp./Smp [°C]	ρ [g/mL]
Methacrylsäure	Monomer 1 (M)	86.09	15 (Smp.)	1.015
Ethylenglykoldimethacrylat	Monomer 2 (C), (Vernetzer)	198.22	240 (Sdp.)	1.050
Ethylbenzoin	Photoinitiator (I)	240.30	56 (Smp.)	-
Dichlormethan	Lösemittel	84.93	40 (Sdp.)	1.330
4-Hydroxyanisol	Quencher (Q)	124.14	55 (Smp.)	-

4.2 Versuchsaufbau

Es werden Polymerisationen von Methacrylsäure (M) und/oder Ethylenglykoldimethacrylat (C) in Dichlormethan im Temperaturbereich von 25 – 40 °C durchgeführt. Als Photoinitiator wird Ethylbenzoin (I) verwendet. In definierten Zeitabständen werden dem Reaktor Proben entnommen und spektroskopisch untersucht. Des weiteren wird bei vorab ausgewählten Polymerisationen der Restgehalt von Methacrylsäure und/oder Ethylenglykoldimethacrylat nach den definierten Zeitabständen durch eine

Referenzmethode (s. 4.5) bestimmt und durch chemometrische Auswertung mit dem PLS-1 Algorithmus ein Zusammenhang zwischen dem Restgehalt der Monomere und den dazugehörigen Spektren gesucht. Die Polymerisationen werden in zwei Blöcken durchgeführt, wobei die Polymerisationen im Block A lediglich Raman-spektroskopisch untersucht werden. Die Polymerisationen des Blockes B werden Raman-, NIR- und MIR/ATR-spektroskopisch untersucht. Für jeden Block werden die Polymerisationen nummeriert (s. Tab 4.5). Die Polymerisationen werden in die Blöcke A und B aufgeteilt, da die Polymerisationsapparatur für die Aufnahme der ATR-Spektren um eine Schlauchpumpe sowie die Zirkular-ATR-Zelle erweitert werden musste. In Abb. 4.1 ist der Versuchsaufbau der Polymerisationsapparatur vor und nach dem Umbau des Glasreaktors dargestellt. Der Glasreaktor ($V = 600$ mL) verfügt über einen Heizmantel/Kühlmantel, der von einem Heizbad mit Thermostaten mit Wasser gespeist wird, Einbauten für Temperaturmessung, Blasenähler sowie einen Schlangenkühler um das Verdampfen des leichtflüchtigen Dichlormethans zu verhindern. Die Reaktionslösung wird mit einem Magnetrührer homogenisiert und mittels einer Schlauchpumpe durch Polytetrafluorethylen (PTFE)-Schläuche in die Zirkular-ATR-Zelle gepumpt. Die zwei vom Innendurchmesser verschiedenen Schläuche werden durch Glasoliven miteinander verbunden. Die verschiedenen Schlauchgrößen sind notwendig, da sich die Größe der Glasolive am Reaktor und die Einlass- und Auslassoliven der Zirkular-ATR-Zelle unterscheiden. Der Außendurchmesser der Glasolive am Reaktor beträgt 10 mm, der Außendurchmesser der Stahlolive der Zirkular-ATR-Zelle beträgt 2.3 mm. Die Länge der Schläuche beträgt ca. 40 cm. Das Volumen der in den Schläuchen befindlichen Polymerisationslösung beträgt ca. 30 mL.

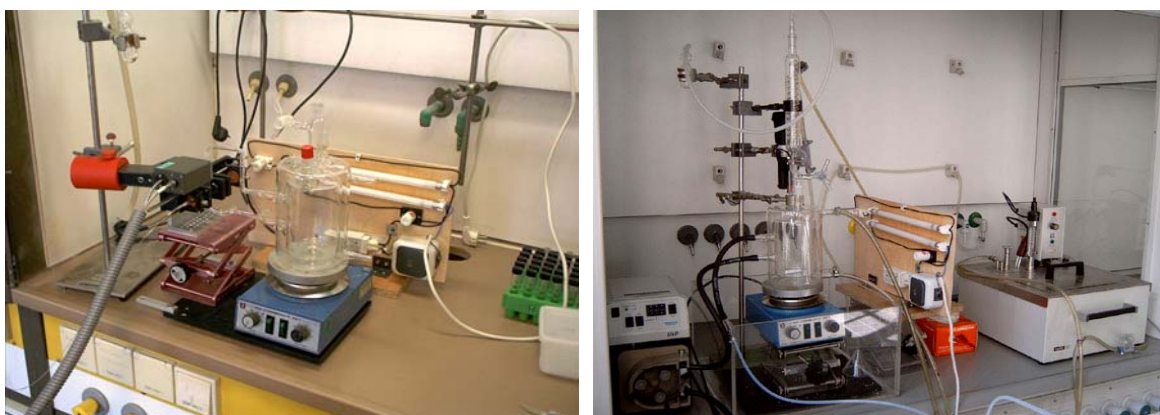


Abb. 4.1: Polymerisationsapparatur (links vor dem Umbau, rechts nach dem Umbau des Glasreaktors)

Es werden reine Methacrylsäurepolymerisationen (1), reine Ethylenglykoldimethacrylatpolymerisationen (2) und Copolymerisationen im Verhältnis von Ethylenglykoldimethacrylat/Methacrylsäure von 1:1 (3), 2:1 (4) und 3:1 (5) durchgeführt. Bei den Polymerisationen aus Block B (siehe Tab. 4.5) werden keine Verhältnisse von Ethylenglykoldimethacrylat/Methacrylsäure von 3:1 durchgeführt, da die Polymermasse sehr schnell eine hohe Viskosität erreicht und nicht mehr durch die Teflon-Schläuche gepumpt werden kann. In Tab. 4.2 sind die formalen Zusammensetzungen der Polymerisationslösungen aufgeführt. Die Monomere sowie der Photoinitiator werden auf einer Analysenwaage eingewogen, in einen 500 mL Messkolben überführt und mit Dichlormethan aufgefüllt. Die genauen Einwaagen der einzelnen Polymerisationen sind im Anhang aufgeführt.

Tab. 4.2: Formale Zusammensetzungen der Polymerisationsansätze

Nr.	[C]:[M]	c(M) [mol/L]	c(C) [mol/L]	c(I) [mol/L]
1	M	0.4	0	0.02
2	C	0	0.40	0.02
3	1:1	0.20	0.20	0.02
4	2:1	0.13	0.27	0.02
5	3:1	0.10	0.30	0.02

Die zur Initiierung des Ethylbenzoin verwendetete UV-Lampe (Abb. 4.1) wird mittels zweier 15 W UVA-Röhren, einer Drossel, Starter sowie einem Schalter der Fa. Tonding zu einer Tandemschaltung konstruiert. Die Strahlungsintensität der UV-Lampe beträgt 2.5 mW/cm^2 . Um zu prüfen, ob die UV-Lampe den zur Zersetzung des Ethylbenzoin geeigneten Spektralbereich emittiert, wird ein Emissionsspektrum (Abb. 4.2) der verwendeten UV-Lampe aufgenommen. Hierzu wird ein UV-Spektrometer mit Lichtleitersonde verwendet. Die Lichtleitersonde wird vor der UV-Lampe platziert und das Emissionsspektrum wird aufgenommen. Die Emissionsbande der UV-Lampe liegt bei 280 – 370 nm und erstreckt sich somit über den UV-A und UV-B-Bereich. Die Absorptionsmaxima des Ethylbenzoin befinden sich bei 250 nm und bei 340 nm.

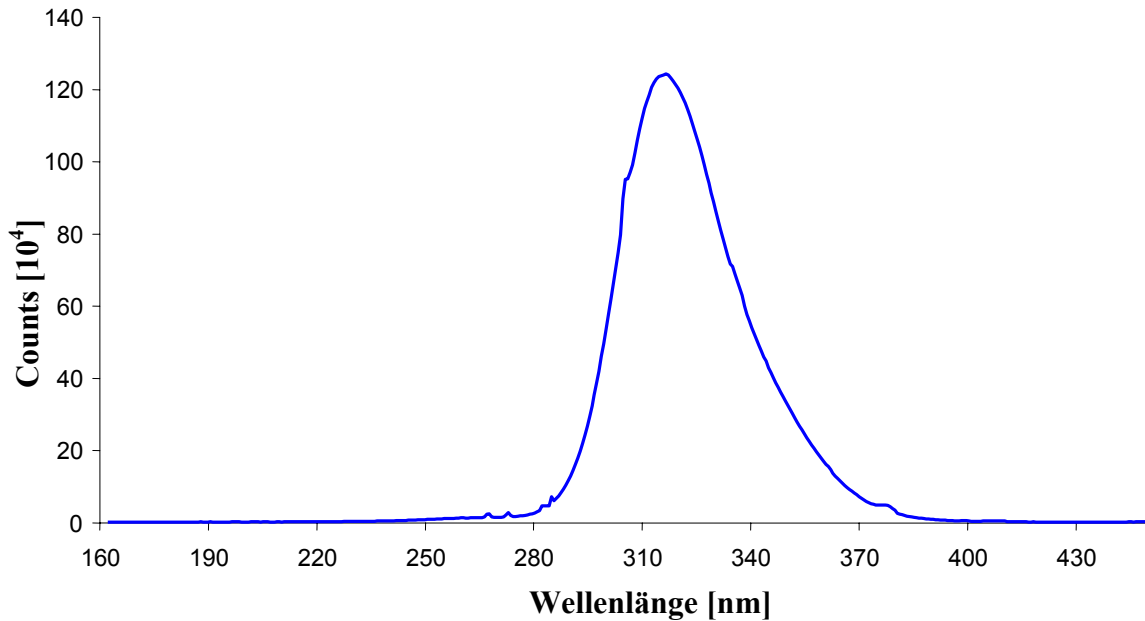


Abb. 4.2 : Emissionsspektrum der UV-Lampe

4.3 NIR-Spektroskopie

Die NIR-Spektren werden off-line mit einem FT-NIR-Spektrometer Vector 22N der Bruker Optik GmbH (Ettlingen, BRD) aufgenommen. Die Lichtquelle besteht aus einer 50 W/12 V Wolfram-Halogenlampe. Für die Aufnahme der NIR-Spektren der Polymerisationsproben stehen zwei Aufnahmetechniken zur Verfügung. Die Proben können in Transmission mit einer im Bypass befindlichen Quarzküvette (Schichtdicke = 10 mm) on-line vermessen werden. Hierzu steht eine optische Bank, bestehend aus einer Lichtleiterfaser ($\varnothing = 600 \mu\text{m}$) mit einem Linsensystem zur Verfügung. Die Linsen sind so angeordnet, dass eine maximale Lichtintensität erreicht wird. Die zweite Möglichkeit zur Spektrenaufnahme bietet die in Abb. 4.3 dargestellte Messingküvette, deren Innendurchmesser 11 mm beträgt. Die Reflexionssonde (blau, Außendurchmesser 10.5 mm) liegt auf den in die Küvette eingearbeiteten Auflagen auf, so dass eine Probenschichtdicke von 2 mm entsteht. Die von der Reflexionssonde gelieferte NIR-Strahlung durchstrahlt die Probe, wird an den durch Sandstrahlen aufgerauten und anschließend vergoldeten Innenflächen der Küvette diffus reflektiert, durchdringt die Probe nochmals und wird zurück zum Spektrometer geleitet. Somit handelt es sich bei diesem Prozess um eine Transflexion. Diese Methode hat sich gegenüber dem Transmissions-

modus mit nur einer Faser bewährt, da die entsprechenden Spektren nach der Heterogenisierung der Polymerisationslösung nicht mehr ausgewertet werden konnten.



Abb. 4.3: Transflexionsmethode zur Aufnahme von NIR-Spektren der Polymerisationsproben
Links: Sondenkopf in der Küvette, rechts: Außenansicht der Küvette

4.4 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektren werden mit einem FT-Raman-Spektrometer IFS 55 Equinox der Bruker Optik GmbH (Ettlingen, BRD) aufgenommen. Als Lichtquelle wird ein Nd-YAG-Laser verwendet, der monochromatische Strahlung mit einer Wellenlänge von 1064 nm emittiert. Die gestreute elektromagnetische Strahlung wird mit einer Germanium-Diode detektiert. Für die Aufnahme der Raman-Spektren stehen zwei Aufnahmetechniken zur Verfügung. Die Spektren können on-line mit der Ramansonde R362 der Bruker Optik GmbH (Ettlingen, BRD) in einem implementierten Bypass des Reaktors mit verspiegelter Quarzküvette (Schichtdicke = 10 mm) des Reaktors aufgenommen werden. Aufgrund der abgeschwächten Laserleistung durch die Lichtleitfasern sind die Spektren wegen des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses nicht auswertbar. Die zweite Möglichkeit der Spektrenaufnahme besteht off-line mit einer verspiegelten Quarzküvette in der Probenkammer des Spektrometers. Diese Methode hat sich wegen des besseren Signal/Rausch-Verhältnisses der damit aufgenommenen Spektren durchgesetzt.

4.5 MIR/ATR-Spektroskopie

Die MIR/ATR-Spektren werden on-line mit einem FT-MIR-Spektrometer IFS 28 der Bruker Optik GmbH (Ettlingen, BRD) aufgenommen. Das Spektrometer verfügt über einen Globar mit einer Betriebsspannung von 12 V als Lichtquelle und einen MCT

(Mercury-Cadmium-Telluride) Detektor. Im Probenraum des Spektrometers wird die ATR-Durchflusszelle der Fa. Spectra-Tech (s. Abb. 3.7) eingebaut. Die Polymerisationslösung wird mit einer Schlauchpumpe der Fa. Ismatec durch PTFE-Schläuche in die Zelle gepumpt und die Spektren mit dem sich in der Zelle befindlichen ATR-Kristall der Fa. Korth-Kristalle GmbH (Altenholz, BRD) aufgenommen. Der Zirkular-Reflexionskristall besteht aus Zinkselenid, hat eine Länge von 39 mm und einen Durchmesser von 3.15 mm. Die an der Schlauchpumpe eingestellte Durchflussgeschwindigkeit beträgt 60 mL/min. Diese hohe Durchflussgeschwindigkeit wurde gewählt um die Polymerisationstemperatur nahezu konstant zu halten, da die Schläuche nicht temperiert wurden und die Temperatur in der ATR-Zelle nicht ermittelt werden konnte. Bei höheren Durchflussgeschwindigkeiten wird der Druck in den Schläuchen zu hoch.

Die Interferometer aller drei aufgeführten Spektrometer arbeiten nach dem Prinzip des Michelson Interferometers. Die Spiegelgeschwindigkeiten betragen 10 kHz. Zur Spektrenauswertung wird die Spektroskopiesoftware OPUS 4.22 der Bruker Optik GmbH, Ettlingen verwendet. Die PLS-Modelle zur Bestimmung der Monomergehalte werden mit der OPUS-Software von Bruker und der Unscrambler[®]-Software von Camo berechnet. Die spezielle Optimierungsroutine wird in Kap. 5.3 diskutiert. In Tab. 4.3 sind die Aufnahmeparameter der drei verwendeten spektroskopischen Methoden und in Tab. 4.4 die Spektrometerspezifikationen zusammengestellt.

Tab. 4.3 Aufnahmeparameter der verwendeten spektroskopischen Methoden

Spektrometer	Modus	Anzahl Scans	Spektrale Auflösung [cm⁻¹]	Wellenzahlbereich [cm⁻¹]
Vector 22N	NIR Transflexion	64	8	4000 – 12000
IFS 55 Equinox	Raman-Streuung	64	4	0 – 3500
IFS 28	MIR/ATR	64	4	600 – 4000

Tab. 4.4: Spektrometerspezifikationen

Spektrometer	Lichtquelle	Detektor	Detektorempfindlichkeit NEP bzw. D*	Kühlung
Vector 22N	Wolfram-Halogenlampe	NIR-Diode	$1 \cdot 10^{-10} \text{ W}^{0.5}/\text{Hz}$ (NEP)	Peltier
IFS 55 Equinox	Nd-YAG-Laser	Ge-Diode	$5 \cdot 10^{-10} \text{ W}^{0.5}/\text{Hz}$ (NEP)	Stickstoff
IFS 28	Globar	MCT	$2 \cdot 10^{10} \text{ Hz}^{0.5}/\text{W}$ (D*)	Stickstoff

4.6 Referenzanalytik für die Monomergehalte

Die Monomergehalte werden mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) für ausgewählte Polymerisationen ermittelt. In Tab. 4.5 sind alle durchgeführten Polymerisationen aufgeführt. Polymerisationen, bei denen die Monomergehalte mittels HPLC bestimmt wurden, sind in rot dargestellt.

Tab. 4.5: Durchgeführte Polymerisationen

	Block A				Block B			
ϑ [°C]	25	30	35	40	25	30	35	40
reines M	9	14	20	21/23	13	10	17	11/19
reines C	-	-	-	11/19	-	5	14	21
C:M = 1:1	-	6	7	12	-	12	15	6/20
C:M = 2:1	8	15	16/24	17	-	-	8	7
C:M = 3:1	13	-	-	-	18	-	-	-

Die HPLC besteht aus einem Hochdruckflüssigkeitschromatographen mit einem UV-DiodenArray Detektor der Fa. Dionex und einem Computer, der mit der Chromatographieauswertesoftware Chromeleon 6.2 ausgestattet ist. Die Säule besteht aus Edelstahl, hat eine Länge von 150 mm, einen Innendurchmesser von 4 mm und ist mit Chromasil 100 C18 (5 μm) gefüllt. Als Elutionsmittel dient eine Lösung aus 75 Vol.% Methanol und 25 Vol.% Phosphatpuffer (pH 7). In Tab. 4.6 sind die eingestellten Messparameter zusammengefasst.

Tab. 4.6: Messparameter für die HPLC

Flussrate [mL/min]	1
Temperatur des Säulenofens [°C]	40
Druck [bar]	102
Detektion [nm]	224
Einspritzmenge [μL]	20
Laufzeit [min]	6

Während der Polymerisationen wird nach definierten Reaktionszeiten ca. 1 mL Probenlösung aus dem Reaktor entnommen und in eine Vorlage mit 1 mL einer 0.01 M 4-Hydroxyanisol-Lösung in Dichlormethan pipettiert. Die genaue Probenmasse wird durch Wägung ermittelt. Es werden ca. 0.6 mL der gequenchten Probenlösung in einen 50 mL Messkolben pipettiert und mit Methanol bis zur Messmarke aufgefüllt. Die genaue Menge an Probenlösung wird abermals durch Wägung bestimmt. Dem 50 mL Messkolben werden für die Doppelbestimmung jeweils zweimal 500 µL entnommen, in ein Braunglas-Flachbodenvial überführt und verschlossen. Die Braunglas-Flachbodenvials werden auf dem Autosampler positioniert und es werden 20 µL für die Analyse in die Probenkammer eingespritzt.

Zur Bestimmung des Initiatorgehaltes wird eine LiChrosphere 60 Si Säule mit einer Partikelgröße von 5 µm verwendet. Als Eluent wird eine Mischung von 20 Vol.% Tetrahydrofuran (THF) und 80 Vol.% Oktan verwendet. Die Temperatur des Säulenofens beträgt 25 °C, die Flussrate beträgt 1 mL/min und die Detektion erfolgt bei 294 nm.

5. Ergebnisse

5.1 Vorversuche

Die Durchführung der Vorversuche erfolgte, um folgende Versuchsparameter zu bestimmen bzw. zu optimieren:

- Auswahl der spektroskopischen Parameter (Scanzahl, spektrale Auflösung, Laserleistung des Ramanspektrometers)
- Anfangskonzentrationen der Monomeren
- Konzentration der Quencherlösung
- Umbau der Reaktionsapparatur
- Umsatz des Initiators

5.1.1 Auswahl der spektroskopischen Parameter

Um einen geeigneten Kompromiss zwischen Messdauer und Spektrenqualität zu erhalten, wurden NIR-, MIR/ATR- und Ramanspektren von dem verwendeten Monomer Methacrylsäure in Dichlormethan mit spektralen Auflösungen von 4 cm^{-1} – 16 cm^{-1} , Scanzahlen von 4 – 128 und, für die Raman-Spektroskopie, Laserleistungen von 200 mW – 1500 mW aufgenommen. Um die Unterschiede der spektralen Auflösung sowie der Laserleistung zu diskutieren, werden im Folgenden jeweils Ramanspektren verwendet. Alle Spektren wurden mit 64 Scans aufgenommen und bezüglich ihrer Streuintensität versetzt dargestellt um die Unterschiede zu verdeutlichen. In Abb. 5.1a sind die mit verschiedener spektraler Auflösung aufgenommenen Ramanspektren und in Abb. 5.1b die Ramanspektren mit verschiedener Laserleistung dargestellt. Bei einer Auflösung von 16 cm^{-1} sind die Signale der $\nu(\text{C=O})$ (1658 cm^{-1}) und $\nu(\text{C=C})$ (1640 cm^{-1}) nicht mehr aufgelöst. Bei 8 cm^{-1} ist eine leichte Auftrennung des Signals zu erkennen. Erst bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} ist die Differenzierung deutlich zu sehen. Analoge Effekte treten auch bei den MIR/ATR-Spektren auf. Auch hier wird eine spektrale Auflösung von 4 cm^{-1} verwendet. Bei den NIR-Spektren ist eine spektrale Auflösung von 8 cm^{-1} erforderlich, um eine ausreichende Differenzierung der Banden zu erzielen. Bei Variation der Laserleistung von 200 mW – 1500 mW steigt die Intensität der Spektren mit steigender Laserleistung an. Um ein möglichst intensives Ramansignal zu bekommen wird mit der maximalen Laserleistung von 1500 mW gearbeitet.

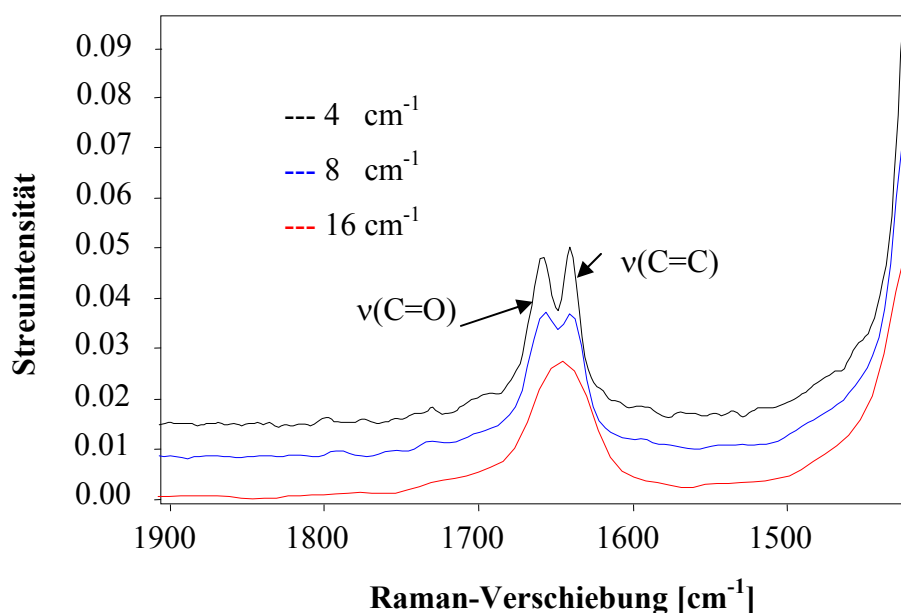


Abb. 5.1a: Ausschnitt des Ramanspektrums von Methacrylsäure in Dichlormethan ($c = 0.5 \text{ mol/L}$) mit verschiedenen spektralen Auflösungen

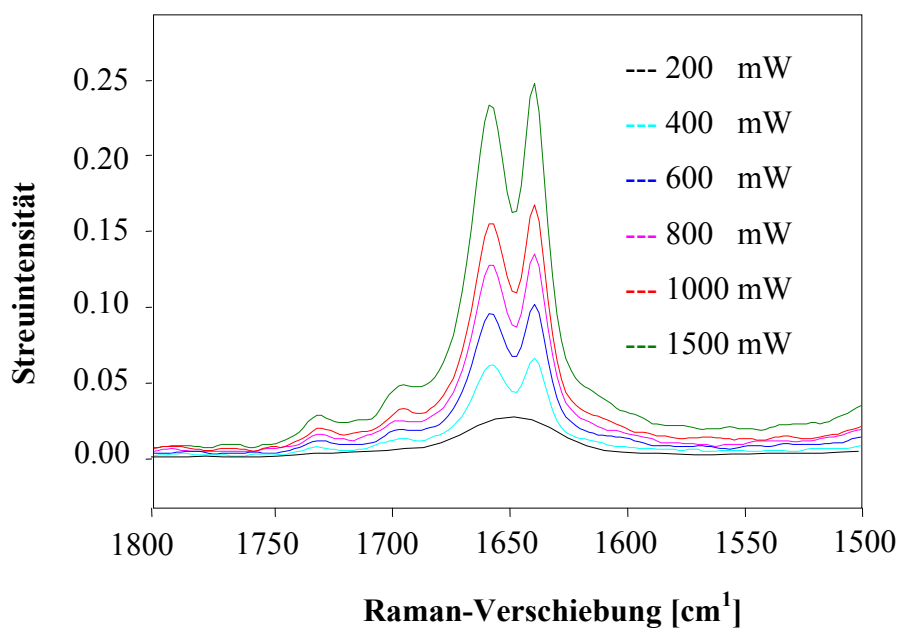


Abb. 5.1b: Ausschnitt des Ramanspektrums von Methacrylsäure in Dichlormethan ($c = 0.5 \text{ mol/L}$) mit verschiedenen Laserleistungen

5.1.2 Anfangskonzentration der Monomere

Um die geeigneten Anfangskonzentrationen der Monomere zu bestimmen, werden in drei separaten 20 mL Messkolben 0.02 mol/L Ethylbenzoin sowie Methacrylsäure und Ethylenglykoldimethacrylat der Konzentrationen 0.25 mol/L, 0.50 mol/L und 1.00 mol/L vorgelegt und mit Dichlormethan aufgefüllt. Die drei Reaktionsmischungen werden in einen 50 mL-Zweihalskolben überführt, die mit einem Magnetrührer sowie einem

Gaseinleitungsrohr versehen sind. In den Kolben wird eine Argonatmosphäre eingestellt und anschließend für 120 min mit UV-Licht bestrahlt. In Tab. 5.1 sind die Einwaagen der jeweiligen Versuche aufgelistet.

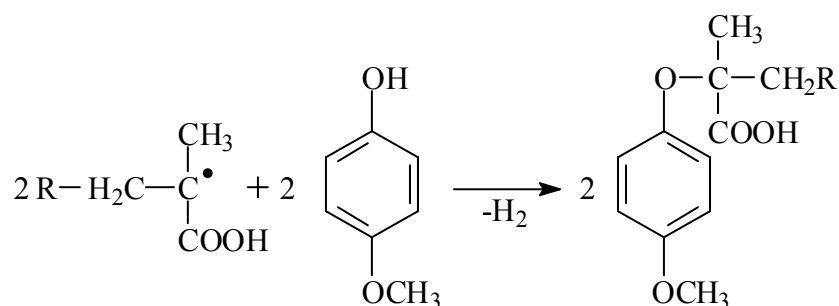
Tab. 5.1: Einwaagen der Versuche zur Bestimmung der Anfangskonzentration

Nr.	C_M [mol/L]	c_C [mol/L]	c_I [mol/L]	m_M [g]	m_C [g]	m_I [g]
1	1.00	1.00	0.02	1.721	3.965	0.096
2	0.50	0.50	0.02	0.861	1.982	0.095
3	0.25	0.25	0.02	0.430	0.991	0.096

Bei den 1 M und 0.5 M Lösungen bildet sich nach ca. 5 min ein weißer Niederschlag, der bei weiterer Bestrahlung fest wird. Bei der 0.25 M Lösung bildet sich nach ca. 5 min ein weißer Niederschlag, wobei das Polymer aber auch bei längerer Bestrahlung in Suspension bleibt. Somit werden die Polymerisationen mit einer Anfangskonzentration von $c = 0.20 - 0.25$ mol/L gestartet.

5.1.3 Konzentration des Quenchers

Der Quencher hat die Aufgabe, die Polymerisationsreaktionen der aus dem Reaktor entnommenen Proben zu stoppen. Hierzu werden die Proben in eine Vorlage von 1 mL 4-Hydroxyanisol in Dichlormethan pipettiert. Der Quenchmechanismus ist im folgendem am Beispiel der Methacrylsäure verdeutlicht.



Um zu überprüfen, welche Konzentration von 4-Hydroxyanisol (Quencher) in Dichlormethan erforderlich ist um die Reaktion quantitativ zu stoppen und welche Schritte zur optimalen Probenaufarbeitung notwendig sind, werden 50 mL einer Stammlösung aus Ethylenglykoldimethacrylat (C) (Massenkonzentration $\beta = 38.30$ g/L), Methacrylsäure (M) ($\beta = 17.40$ g/L) und Ethylbenzoin ($c = 0.02$ mol/L) in Dichlormethan hergestellt. Es wurden je 1 mL der Stammlösung in ein 4 mL Flachbodenvial pipettiert. Zu den Proben 1 und 2 wurden 1 mL 4-Hydroxyanisol in Dichlormethan ($c = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/L) gegeben und die

Monomeregehalte von C und M mit der HPLC zum Zeitpunkt $t = 0$ und zum Zeitpunkt $t = 24$ h quantitativ bestimmt. Zu den Proben 3 – 5 wurden 1 mL 4-Hydroxyanisol in Dichlormethan ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/L) gegeben und die Monomeregehalte von C und M mit der HPLC zum Zeitpunkt $t = 0$ und zum Zeitpunkt $t = 24$ h quantitativ bestimmt. Die Proben Nr. 6 – 17 wurden zunächst 20 min mit einer UV-Lampe (Strahlungsintensität ca. 6 W/cm^2) bestrahlt. Danach wurden zu den Proben jeweils 1 mL 4-Hydroxyanisollösung gegeben und die Konzentration der Monomere zu den Zeitpunkten $t = 0$ und $t = 24$ h mit der HPLC quantitativ bestimmt. Zusätzlich wurde bei ausgewählten Proben nach 24 h und nach 7 Tagen Lagerung (siehe Tab. 5.2) die Monomergehalte anhand einer neu angesetzten Verdünnung (1 mL Stammlösung) bestimmt um zu untersuchen, ob bei den bestrahlten Proben eine Änderung der Konzentrationen der Monomere in Originallösung auftritt. In Tab. 5.2 sind die Konzentration der zugegebenen 4-Hydroxyanisollösung c_Q , die Konzentrationen der Monomere sowie die absolute Differenz der Massenkonzentration β zwischen den Zeitpunkten aufgeführt.

Tab. 5.2: Datentabelle zur Untersuchung der Konzentration der Quencherlösung (1. Originallösung)

Nr.	$\beta_{M, t=0}$ [g/L]	$\beta_{M, t=24 \text{ h}}$ [g/L]	$\beta_{C, t=0}$ [g/L]	$\beta_{C, t=24 \text{ h}}$ [g/L]	c_Q [mol/L]	$\Delta\beta_{M, 24 \text{ h}}$ %	$\Delta\beta_{C, 24 \text{ h}}$ %
1	17.416	17.481	38.246	38.177	$1 \cdot 10^{-2}$	0.37	0.18
2	17.317	17.371	38.058	37.943	$1 \cdot 10^{-2}$	0.31	0.30
3	17.244	17.303	38.471	38.381	$1 \cdot 10^{-4}$	0.34	0.23
4	17.176	17.204	38.330	38.232	$1 \cdot 10^{-4}$	0.16	0.26
5	17.460	17.539	38.901	38.852	$1 \cdot 10^{-4}$	0.46	0.13
6	16.093	17.205	34.042	33.871	$1 \cdot 10^{-1}$	6.91	0.51
7	17.164	17.985	35.535	35.325	$1 \cdot 10^{-1}$	4.78	0.59
8	16.655	17.476	34.499	34.453	$1 \cdot 10^{-1}$	4.93	0.13
9	16.228	16.347	34.939	34.692	$1 \cdot 10^{-2}$	0.74	0.71
10	16.349	16.516	35.241	35.164	$1 \cdot 10^{-2}$	1.02	0.22
11	16.358	16.471	35.083	34.958	$1 \cdot 10^{-2}$	0.69	0.36
12	16.449	16.242	34.948	34.817	$1 \cdot 10^{-3}$	1.26	0.37
13	16.227	16.547	35.320	35.202	$1 \cdot 10^{-3}$	1.97	0.33
14	16.056	16.207	34.948	34.805	$1 \cdot 10^{-3}$	0.94	0.41
15	16.180	16.001	35.121	34.896	$1 \cdot 10^{-4}$	1.11	0.64
16	16.471	16.389	35.884	35.738	$1 \cdot 10^{-4}$	0.50	0.41
17	16.639	16.533	36.147	36.070	$1 \cdot 10^{-4}$	0.63	0.21

Tab. 5.2: Datentabelle zur Untersuchung der Konzentration der Quencherlösung (2. Originallösung)

Nr.	$\beta_{M, t=0}$ [g/L]	$\beta_{M, t=24 \text{ h}}$ [g/L]	$\beta_{C, t=0}$ [g/L]	$\beta_{C, t=24 \text{ h}}$ [g/L]	c_Q [mol/L]	$\Delta\beta_{M, 24 \text{ h}}$ [%]	$\Delta\beta_{C, 24 \text{ h}}$ [%]
1	17.416	17.522	38.246	38.454	$1 \cdot 10^{-2}$	0.60	0.54
5	17.460	17.357	38.901	38.728	$1 \cdot 10^{-4}$	0.59	0.44
9	16.228	16.090	34.939	34.550	$1 \cdot 10^{-2}$	0.85	1.13
13	16.227	16.074	35.320	34.729	$1 \cdot 10^{-3}$	0.95	1.70
16	16.471	15.822	35.884	34.653	$1 \cdot 10^{-4}$	4.10	3.55
17	16.639	15.953	36.147	34.937	$1 \cdot 10^{-4}$	4.30	3.46
Nr.	$\beta_{M, t=0}$ [g/L]	$\beta_{M, t=7 \text{ d}}$ [g/L]	$\beta_{C, t=0}$ [g/L]	$\beta_{C, t=7 \text{ d}}$ [g/L]	c_Q [mol/L]	$\Delta\beta_{M, 7 \text{ d}}$ [%]	$\Delta\beta_{C, 7 \text{ d}}$ [%]
1	17.416	17.622	38.246	38.693	$1 \cdot 10^{-2}$	1.16	1.15
5	17.460	17.203	38.901	38.520	$1 \cdot 10^{-4}$	1.49	0.99
9	16.228	16.121	34.939	34.555	$1 \cdot 10^{-2}$	0.66	1.11
13	16.227	16.127	35.320	34.734	$1 \cdot 10^{-3}$	0.62	1.69
16	16.471	15.986	35.884	35.130	$1 \cdot 10^{-4}$	3.03	2.15
17	16.639	16.071	36.147	35.209	$1 \cdot 10^{-4}$	3.53	2.66

Die Proben 1 – 5 wurden angesetzt, um zu überprüfen, ob eine Lagerung der verdünnten Lösung von 24 h ohne Belichtung nennenswerte Differenzen der Methacrylsäure- und Vernetzerkonzentration ($t = 0$ und $t = 24 \text{ h}$) ergibt. Die Konzentrationsunterschiede liegen unter 1%. Somit ist erwiesen, dass eine 24-stündige Lagerung der verdünnten Lösungen keine nennenswerten Veränderungen der Konzentrationen von Methacrylsäure und Ethylenglykoldimethacrylat hervorruft. Die Proben 6 – 17 zeigen hinsichtlich der Massenkonzentrationsänderung $\Delta\beta$ des Ethylenglykoldimethacrylats keine nennenswerten Unterschiede. Bei den Massenkonzentrationsänderungen der Methacrylsäure ist zu erkennen, dass bei einem Konzentrationsgehalt des Quenchers von $c_Q = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ ein Maximum auftritt. Die Massenkonzentrationen des Ethylenglykoldimethacrylats haben sich nicht merklich verändert, somit scheidet die Erhöhung der Massenkonzentration der Methacrylsäure durch Verdampfen des Dichlormethans aus. Bei der Gegenüberstellung der Chromatogramme (Abb. 5.2) zur Bestimmung der Monomergehalte mit der HPLC ist zu erkennen, dass der Peak des 4-Hydroxyanisols in unmittelbarer Nachbarschaft zum Methacrylsäurepeak liegt. Bei hoher Quencherkonzentration überlagert der Quencherpeak (Retentionszeit = 1.30 min) den Methacrylsäurepeak (Retentionszeit = 1.15 min) teilweise, was zu einem erhöhten Fehler in der Auswertung der Methacrylsäuremassenkonzentration führt. Die erhöhte Methacrylsäurewert ist somit auf die unzulängliche Trennung der beiden

Substanzen Methacrylsäure und 4-Hydroxyanisol zurückzuführen. In Abb. 5.2 sind die HPLC-Chromatogramme zur Bestimmung der Monomergehalte für eine Quencherkonzentration von $c_Q = 1 \cdot 10^{-1}$ mol/L und $c_Q = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/L dargestellt.

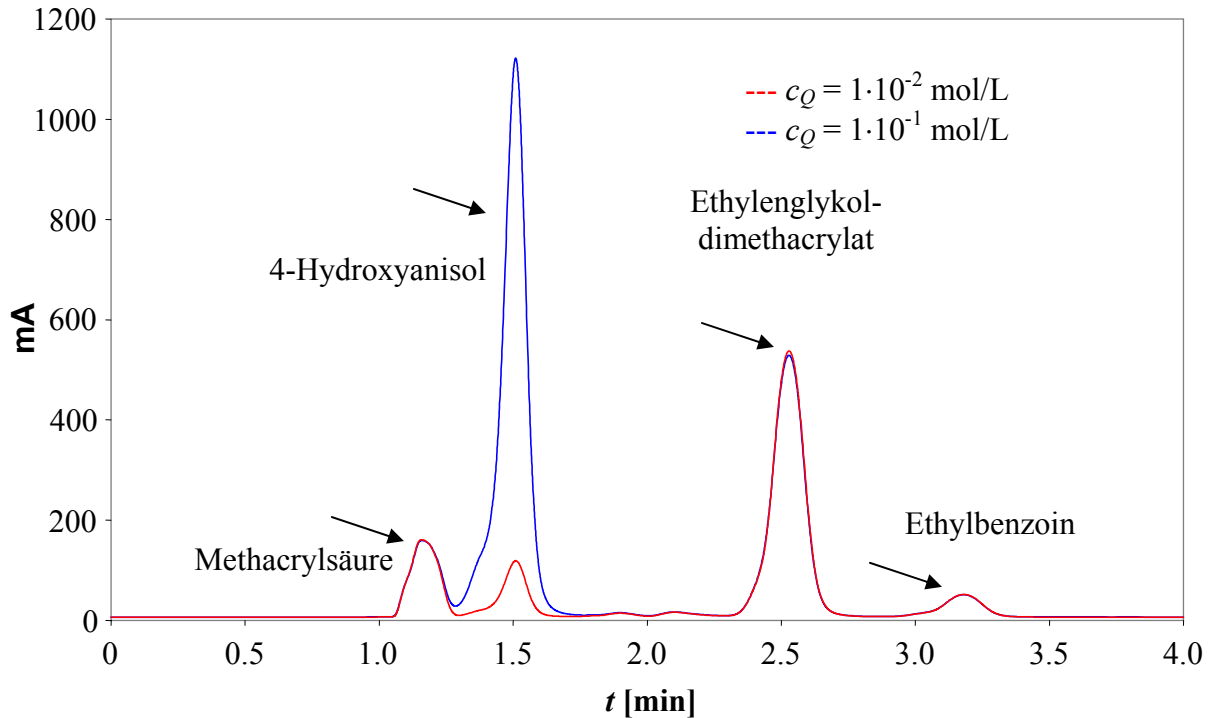


Abb. 5.2: HPLC-Chromatogramme zur Bestimmung der Monomergehalte bei verschiedenen Quencherkonzentrationen (rot $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L, blau $1 \cdot 10^{-1}$ mol/L)

Die Proben, deren Monomergehalte zusätzlich nach 24 h und nach 7 Tagen bestimmt wurden, lassen erkennen, dass die Massenkonzentrationsunterschiede bei den Proben, die mit einer Quencherkonzentration von 10^{-4} mol/L versetzt worden sind im Vergleich mit den anderen Proben sehr hoch sind. Somit reicht eine Konzentration von 10^{-3} und 10^{-4} mol/L nicht aus, um die Reaktion quantitativ zu stoppen. Daher wurden die Proben mit einer Quencherkonzentration von $c = 10^{-2}$ mol/L versetzt.

5.1.4 Umbau der Reaktionsapparatur

Die Polymerisationen im Block A (Tab. 4.5) sind lediglich ramanspektroskopisch untersucht worden. Hierzu war die in Abb. 4.1 (links) dargestellte Polymerisationsapparatur erforderlich. Zunächst wurde versucht, die Ramanspektren und die NIR-Spektren on-line aufzunehmen. Zur Aufnahme der Ramanspektren wurde die Quarzküvette, die im Bypass des Reaktors implementiert war verwendet. Die elektromagnetische Strahlung

wurde durch die Ramansonde R362 geliefert. Aufgrund der abgeschwächten Laserleistung durch die Lichtleiterfasern waren die Spektren aber wegen des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses nicht auswertbar. Zur Aufnahme der NIR-Transmissionsspektren wurde eine optische Bank, bestehend aus einer Lichtleiterfaser mit einem Linsensystem verwendet. Die Linsen sind so angeordnet, dass eine maximale Lichtintensität erreicht wird. Da die Reaktionslösung nach einer bestimmten Polymerisationszeit heterogen wird, wird die komplette elektromagnetische Strahlung absorbiert, d.h. die elektromagnetische Strahlung kann die Quarzküvette nicht mehr durchdringen und die Spektren waren nicht auswertbar. In Abb. 5.3a und 5.3b sind die NIR-, bzw. Ramanspektren dargestellt, die on-line gemessen wurden und aufgrund der oben erklärten Fakten nicht auswertbar waren. Die roten Spektren sind jeweils zum Zeitpunkt $t = 0$ und die schwarzen Spektren nach einer endlichen Polymerisationsdauer aufgenommen worden. Bei den NIR-Spektren ist zu erkennen, dass das schwarze Spektrum überwiegend Rauschen und nur noch wenig spektroskopische Information enthält. In den Ramanspektren sind die C=O-Bande des Ethylenglykoldimethacrylats (1721 cm^{-1}) und die C=C-Bande der Methacrylsäure und des Ethylenglykoldimethacrylats (1640 cm^{-1}) sehr stark durch Rauschen beeinträchtigt. Aufgrund dieser Fakten wurde der Bypass durch Glasoliven ersetzt und während der Polymerisationen durch einen PTFE-Schlauch verbunden. Die NIR- und Raman-Spektren wurden somit nur noch off-line aufgenommen (s. Abschnitt 4.3 und 4.4).

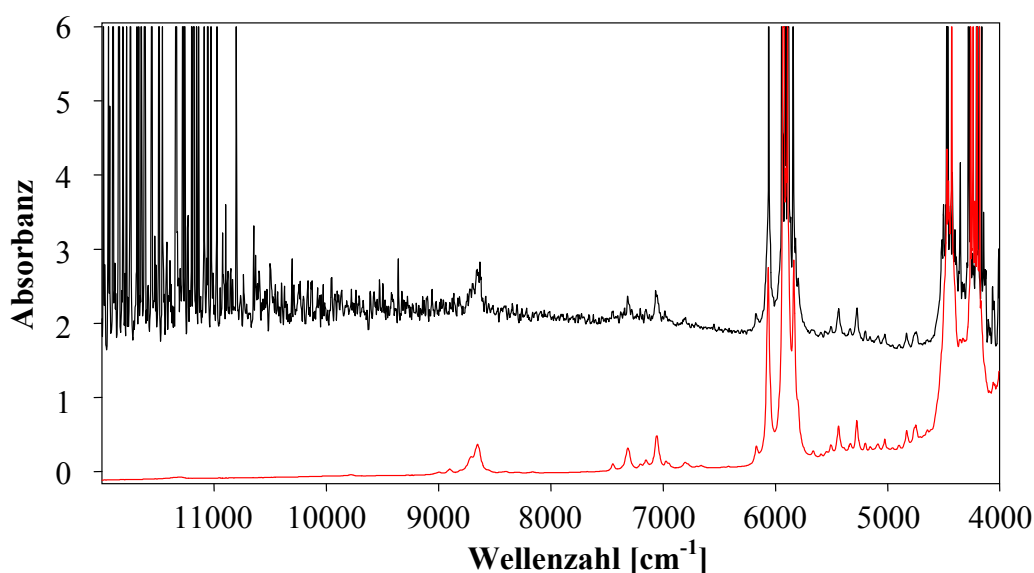


Abb. 5.3a: NIR-Transmissionsspektren der Polymerisationslösung zum Zeitpunkt $t = 0$ (rot) und $t = 180$ min (schwarz)

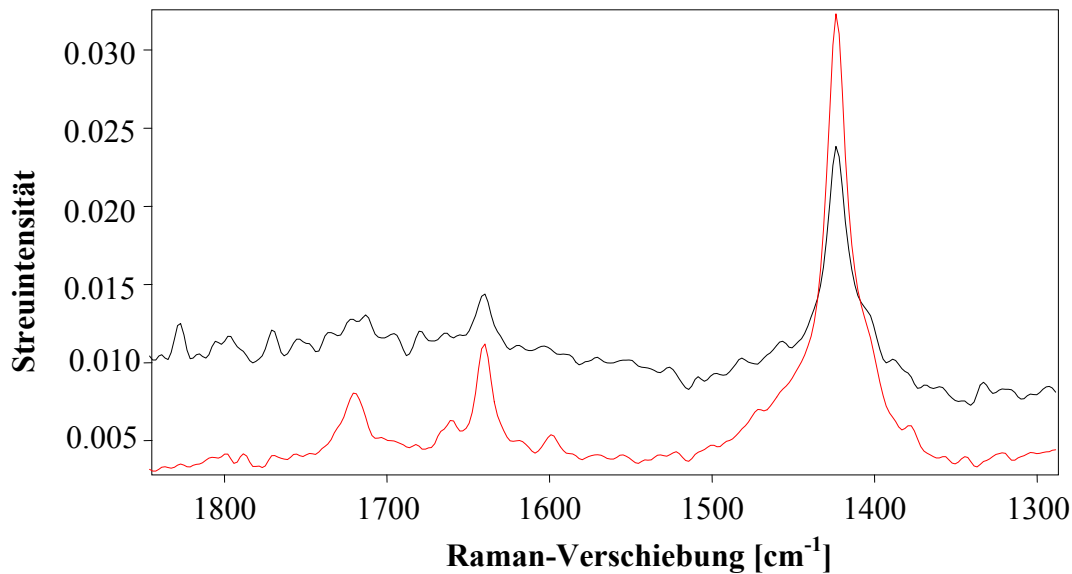


Abb. 5.3b: Ramanspektren der Polymerisationslösung zum Zeitpunkt $t = 0$ (rot) und $t = 180$ min (schwarz)

5.1.5 Umsatz des Initiators

Um die maximale Belichtungsdauer zu bestimmen und die Konzentration der zerfallenen Initiatormoleküle quantitativ beschreiben zu können, wurde versucht eine Umsatz-Zeit-Kurve vom Zerfall des Initiators aufzunehmen. Bei Bestrahlung des Reaktors mit UV-Licht kommt es zum Zerfall des Initiators. In Abb. 5.4 sind der Reaktor und die möglichen Konzentrationsverläufe des Initiators schematisch dargestellt. Dem Durchmesser des Reaktors entspricht die Schichtdicke, welche das Licht der Intensität I_0 durchläuft. Es sind zwei Grenzfälle möglich, wobei die Konzentration des Initiators zu klein ist um das gesamte Licht zu absorbieren (rote Kurve) oder die Konzentration des Initiators hoch genug ist, um das gesamte Licht zu absorbieren (blaue Kurve). Im ersten Fall kann hinter dem Reaktor Licht einer Intensität I gemessen werden. Über die Gleichung der Quantenausbeute Q (ca. 10% für Ethylbenzoin), welche den Quotienten aus der Menge zerfallener Initiatormoleküle $n_{\text{Stoffumsatz}}$ und der Menge der absorbierten Lichtquanten $n_{\text{Lichtquanten}}$ widerspiegelt (Gl. 5.1) und der Annahme, dass der Kettenwachstumsschritt geschwindigkeitsbestimmend ist, erhält man theoretisch durch Auftragung der Änderung der Stoffmenge der Initiatormoleküle mit der Zeit gegen die Zeit das in Abb. 5.4 dargestellte Diagramm. Hierbei spiegelt der blaue Teil der Kurve die Totalabsorption des UV-Lichts wider. Beim roten Teil der Kurve nimmt die Bildungsgeschwindigkeit der Initiatorradikale mit steigender Zeit ab und erreicht bei der maximalen Belichtungsdauer t' die x-Achse. Es wird angestrebt, im Bereich der Totalabsorption zu arbeiten.

$$Q = \frac{n_{\text{Stoffumsatz}}}{n_{\text{Lichtquanten}}} \quad (\text{Gl. 5.1})$$

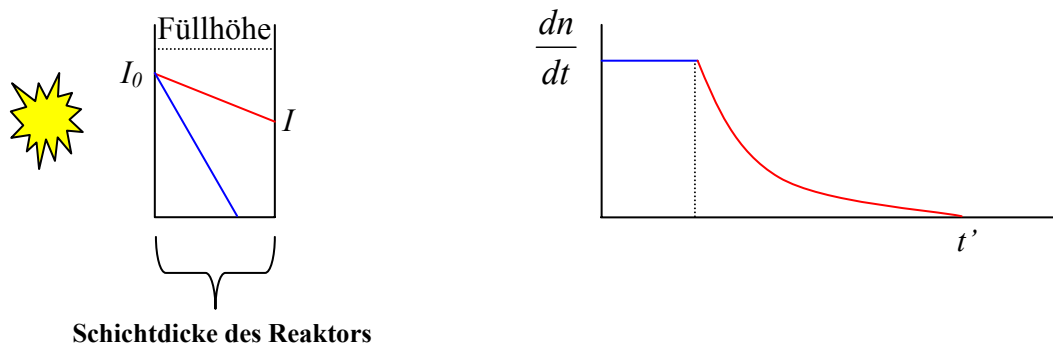


Abb. 5.4: Schematische Konzentrationsverläufe (links) und der theoretische Initiatorzerfall (rechts)

(I_0 = eingestrahlte Intensität, I = durchgelassene Intensität, $\frac{dn}{dt}$ = Zerfallsgeschwindigkeit der Initiatormoleküle)

Zur Ermittlung des zeitlichen Zerfalls des Ethylbenzoin wurden 500 mL einer 0,02 M Ethylbenzoinlösung in die Reaktionsapparatur gegeben und der Reaktor unter Rühren bei Raumtemperatur 360 min mit der UV-Lampe (Abb. 4.1) belichtet. In der ersten Stunde wurden alle 10 min eine Probe und im nachfolgendem alle 20 min eine Probe entnommen und die Konzentration des Initiators mit der HPLC bestimmt. Nach Auftragung der Konzentration des Initiators gegen die Zeit ist nur ein tendenzieller Abfall der Initiatorkonzentration zu erkennen (Abb. 5.5).

Somit liegt der Gedanke nahe, dass der Initiator gemäß der in den Grundlagen (Kap. 3.5) erläuterten Reaktionsgleichung rückreagiert. Um diese Annahme zu stützen wurden vier Glasvials mit jeweils ca. 0.04 g Ethylbenzoin und ca. 1.30 g Dichlormethan versetzt. Zwei der vier Glasvials wurden zusätzlich mit ca. 0.60 g Isopropanol versetzt. Der Isopropanol hat die Aufgabe, die gebildeten Ethylbenzoinradikale abzufangen. Initiatorgehalt wurde zum Zeitpunkt $t = 0$ von je einem Glasvial mit und ohne Isopropanol bestimmt. Die übrigen zwei Glasvials (je eins mit und ohne Isopropanol) wurden 120 min lang mit der UV-Lampe belichtet und der Initiatorgehalt erneut bestimmt. Wenn der Initiatorgehalt der belichteten Probe mit Isopropanol einen deutlich niedrigeren Initiatorgehalt aufweist als die belichtete Probe ohne Isopropanol und liegt der Initiatorgehalt bei den unbelichteten Proben in der gleichen Größenordnung wie bei der belichteten Probe ohne Isopropanol so

deutet dies auf eine Rückreaktion des Initiators hin, wobei die gebildeten Radikale durch Isopropanol abgefangen werden.

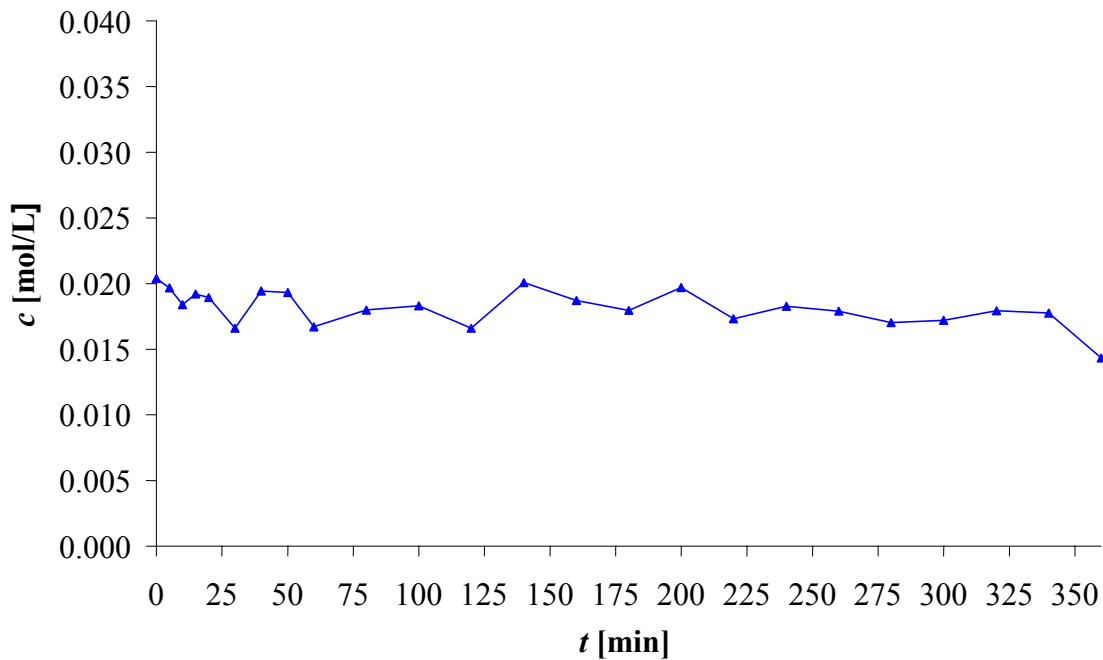


Abb. 5.5: Konzentrations-Zeit-Profil des Initiators (durch HPLC ermittelt)

Die Initiatorgehalte der bestimmten Proben unterscheiden sich nur sehr gering voneinander (<3%), so dass mit diesem Versuch kein nennenswerter Umsatz des Initiators nachgewiesen werden kann. In Abb. 5.6 sind die HPLC-Chromatogramme zur Bestimmung des Initiatorgehaltes im Reaktor zu den Zeitpunkten $t = 0$ (rot) und $t = 360$ min (blau) dargestellt. Die Chromatogramme sind bezüglich der y-Achse versetzt dargestellt, um die Unterschiede zu verdeutlichen. Zum späteren Zeitpunkt bildet sich vor dem Initiatorpeak ein Vorpeak, welcher die Zerfallsprodukte des Ethylbenzoins repräsentiert. Es geht aus den Produktpeaks 1 – 3 eindeutig hervor, dass sich der Initiator signifikant zersetzt. Zur Auswertung der Flächen wurde die „Valley to Valley“-Methode verwendet. Es ergibt sich hierbei eine Initiatorkonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ von 0.0168 mol/L und zum Zeitpunkt $t = 360$ von 0.0068 mol/L.

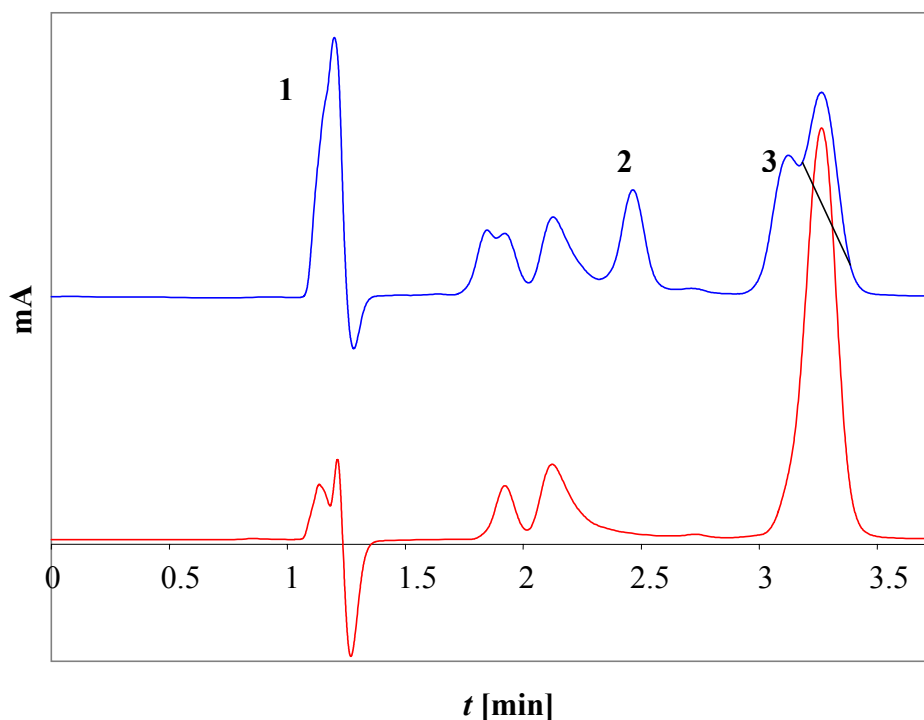


Abb. 5.6: HPLC-Chromatogramme zur Bestimmung der Initiatorkonzentrationen $t = 0$ min (rot), $t = 360$ min (blau)

Die UV-Spektren der HPLC-Chromatogramme wurden durch eine zweite Methode ausgewertet, die den „Match-Faktor“, der die zu verschiedenen Zeiten aufgenommenen Chromatogramme, vergleicht. Der Match-Faktor ist ein Maß für die Ähnlichkeit zweier Kurven. Er variiert zwischen 0 (= keine Übereinstimmung) und 1000 (= perfekte Übereinstimmung). Hierbei wird die Summe der quadrierten Signalabweichungen bei jeder Wellenlänge bestimmt und von 1000 subtrahiert. In Abb. 5.7 ist das Verfahren zur Bestimmung der Signalabweichung anhand zweier UV-Spektren dargestellt.

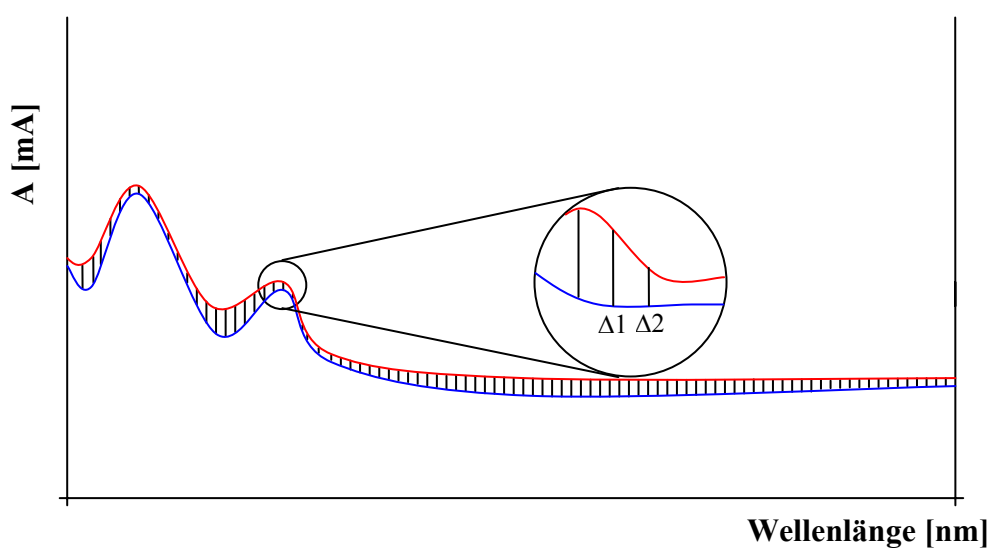


Abb. 5.7: Bestimmung der Signalabweichung anhand zweier UV-Spektren

Die berechneten Match-Werte nehmen kontinuierlich mit zunehmender Belichtungszeit ab. Da die Ähnlichkeit eines Spektrums nicht mit der Initiatorkonzentration korreliert werden kann, werden die Match-Werte nur als eine qualitative Aussage gewertet. In Abb. 5.8 sind die Match-Werte gegen die Belichtungszeit aufgetragen.

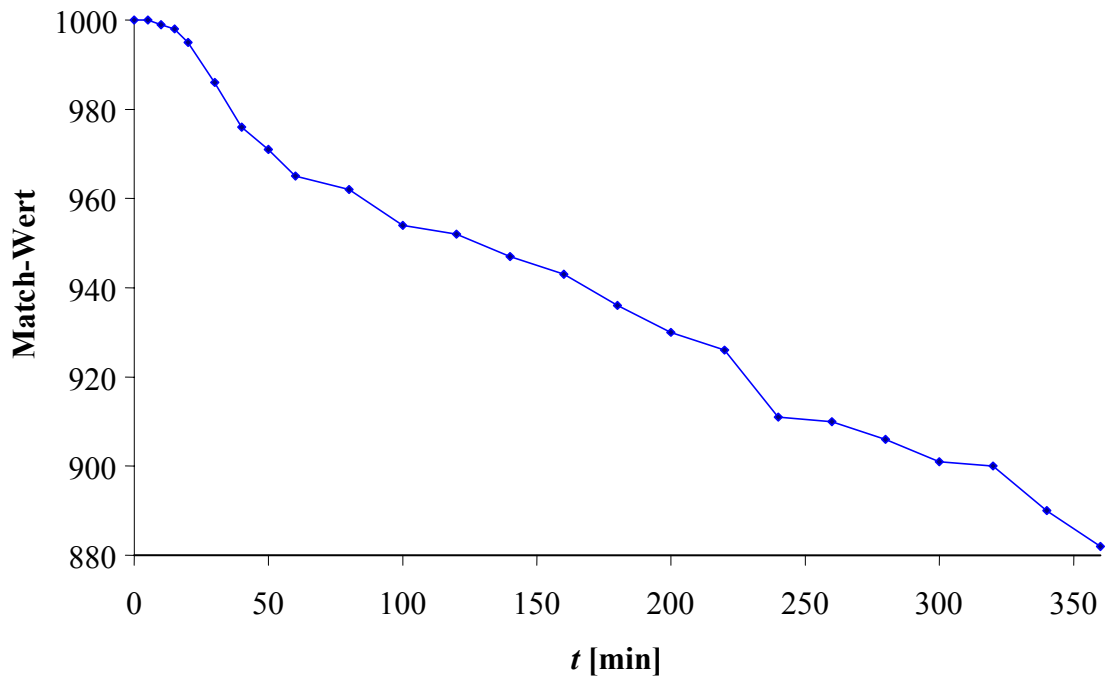


Abb. 5.8: Auftragung der Match-Werte gegen die Belichtungszeit

Aus diesem Versuch kann abgeleitet werden, dass eine Quantifizierung der Konzentration des Initiators nicht möglich ist. Die eingesetzten Auswertestrategien liefern nur Hinweise auf den Zerfall des Initiators.

5.2 Referenzdaten für die PLS-Modellierung der Methacrylsäure und des Ethylenglykoldimethacrylates

In Tab. 5.3 sind die für die PLS-Modellierung verwendeten Methacrylsäurekonzentrationswerte (HPLC) der Raman-spektroskopisch untersuchten Polymerisationsproben sowie die Daten für die zugehörigen Testspektren (Testspektren s. Kap. 5.3) zusammengefasst. Die Werte sind aus verschiedenen Polymerisationen entnommen.

Tab. 5.3 : Referenzdaten der Konzentration (HPLC) für die PLS-Modellierung der Methacrylsäure (Raman)

Referenzdaten							
Nr.	c _M [mol/L]	Nr.	c _M [mol/L]	Nr.	c _M [mol/L]	Nr.	c _M [mol/L]
1	0.236	26	0.088	51	0.421	76	0.218
2	0.235	27	0.079	52	0.431	77	0.165
3	0.228	28	0.065	53	0.425	78	0.425
4	0.203	29	0.053	54	0.418	79	0.405
5	0.189	30	0.053	55	0.387	80	0.354
6	0.164	31	0.043	56	0.355	81	0.281
7	0.147	32	0.040	57	0.323	82	0.222
8	0.129	33	0.099	58	0.307	83	0.177
9	0.106	34	0.096	59	0.272	84	0.146
10	0.084	35	0.098	60	0.437	85	0.118
11	0.210	36	0.097	61	0.436	86	0
12	0.209	37	0.092	62	0.421	87	0
13	0.214	38	0.090	63	0.410	88	0
14	0.206	39	0.081	64	0.407	89	0
15	0.192	40	0.079	65	0.371	90	0
16	0.181	41	0.068	66	0.336	91	0
17	0.175	42	0.056	67	0.302	92	0
18	0.164	43	0.423	68	0.247	93	0
19	0.153	44	0.411	69	0.163	94	0
20	0.122	45	0.392	70	0.115	95	0
21	0.125	46	0.241	71	0.083	96	0
22	0.115	47	0.193	72	0.554	97	0
23	0.114	48	0.149	73	0.492	98	0
24	0.099	49	0.432	74	0.385	99	0
25	0.094	50	0.426	75	0.293	100	0
Testdaten							
Nr.	c _M [mol/L]	Nr.	c _M [mol/L]	Nr.	c _M [mol/L]	Nr.	c _M [mol/L]
1	0.296	7	0.226	13	0.213	19	0.142
2	0.281	8	0.195	14	0.205	20	0
3	0.268	9	0.182	15	0.192	21	0
4	0.267	10	0.139	16	0.187	22	0
5	0.263	11	0.250	17	0.168	23	0
6	0.261	12	0.227	18	0.164	24	0

In Tab. 5.4 sind die für die PLS-Modellierung verwendeten Methacrylsäurekonzentrationswerte (HPLC) der MIR/ATR- und NIR-spektroskopisch untersuchten Polymerisationsproben sowie die Daten für die zugehörigen Testspektren zusammengefasst.

Tab. 5.4: Referenzdaten der Konzentration (HPLC) für die PLS-Modellierung der Methacrylsäure (MIR/ATR und NIR)

Referenzdaten							
Nr.	c _M [mol/L]	Nr.	c _M [mol/L]	Nr.	c _M [mol/L]	Nr.	c _M [mol/L]
1	0.247	12	0.425	23	0.101	34	0.165
2	0.223	13	0.416	24	0.095	35	0
3	0.219	14	0.405	25	0.554	36	0
4	0.218	15	0.382	26	0.512	37	0
5	0.216	16	0.354	27	0.492	38	0
6	0.203	17	0.314	28	0.461	39	0
7	0.192	18	0.281	29	0.385	40	0
8	0.185	19	0.222	30	0.327	41	0
9	0.166	20	0.177	31	0.293	42	0
10	0.164	21	0.146	32	0.254		
11	0.143	22	0.118	33	0.218		
Testdaten							
Nr.	c _M [mol/L]	Nr.	c _M [mol/L]	Nr.	c _M [mol/L]	Nr.	c _M [mol/L]
1	0.247	4	0.425	6	0.095	8	0
2	0.223	5	0.314	7	0	9	0
3	0.143						

In Tab. 5.5 sind die für die PLS-Modellierung verwendeten Ethylenglykoldimethacrylatkonzentrationswerte (HPLC) der Raman-spektroskopisch untersuchten Polymerisationsproben sowie die Daten für die zugehörigen Testspektren zusammengefasst.

Tab. 5.5 : Referenzdaten der Konzentration (HPLC) für die PLS-Modellierung des Vernetzers (Raman)

Referenzdaten							
Nr.	c _C [mol/L]	Nr.	c _C [mol/L]	Nr.	c _C [mol/L]	Nr.	c _C [mol/L]
1	0.202	15	0.114	29	0.298	43	0.323
2	0.190	16	0.107	30	0.305	44	0.294
3	0.181	17	0.105	31	0.296	45	0.257
4	0.193	18	0.093	32	0.289	46	0.234
5	0.188	19	0.086	33	0.277	47	0.209
6	0.191	20	0.393	34	0.275	48	0.175
7	0.184	21	0.393	35	0.255	49	0.638
8	0.182	22	0.379	36	0.229	50	0.597
9	0.172	23	0.345	37	0.226	51	0.581

Nr.	c _C [mol/L]	Nr.	c _C [mol/L]	Nr.	c _C [mol/L]	Nr.	c _C [mol/L]
10	0.149	24	0.324	38	0.372	52	0.539
11	0.146	25	0.290	39	0.373	53	0.518
12	0.143	26	0.251	40	0.352	54	0.474
13	0.144	27	0.220	41	0.345	55	0.462
14	0.118	28	0.279	42	0.334	56	0.437
Testdaten							
Nr.	c _C [mol/L]	Nr.	c _C [mol/L]	Nr.	c _C [mol/L]	Nr.	c _C [mol/L]
1	0.185	6	0.190	11	0.166	16	0.187
2	0.183	7	0.168	12	0.185	17	0.179
3	0.191	8	0.196	13	0.182	18	0.192
4	0.179	9	0.157	14	0.172	19	0.176
5	0.203	10	0.138	15	0.180	20	0.155

In Tab. 5.6 sind die für die PLS-Modellierung verwendeten Ethylenglykoldimethacrylatkonzentrationswerte (HPLC) der NIR- und MIR/ATR-spektroskopisch untersuchten Polymerisationsproben sowie die Daten für die zugehörigen Testspektren zusammengefasst.

Tab. 5.6: Referenzdaten der Konzentration (HPLC) für die PLS-Modellierung des Vernetzers (MIR/ATR und NIR)

Referenzdaten							
Nr.	c _C [mol/L]	Nr.	c _C [mol/L]	Nr.	c _C [mol/L]	Nr.	c _C [mol/L]
1	0.262	9	0.217	17	0.486	25	0
2	0.249	10	0.208	18	0.464	26	0
3	0.244	11	0.200	19	0.445	27	0
4	0.239	12	0.590	20	0	28	0
5	0.234	13	0.577	21	0	29	0
6	0.236	14	0.560	22	0		
7	0.232	15	0.531	23	0		
8	0.221	16	0.502	24	0		
Testdaten							
Nr.	c _C [mol/L]	Nr.	c _C [mol/L]	Nr.	c _C [mol/L]	Nr.	c _C [mol/L]
1	0.262	4	0.577	6	0.531	8	0
2	0.234	5	0.560	7	0	9	0
3	0.200						

5.3 PLS-Modellierung der Konzentration der Monomergehalte

Mit der Modellbildung wird mit Hilfe des PLS-1 Algorithmus eine möglichst hohe Korrelation zwischen den gemessenen Raman-, MIR/ATR- oder NIR-Spektren und der Konzentration der nicht reagierten Monomere in den aus dem Reaktor entnommenen Proben berechnet. Zunächst werden die Spektren in einer Tabelle den entsprechenden Zahlenwerten der Konzentrationen zugeordnet. Im ersten Schritt wird mit der OPUS 4.0 Software eine Optimierungsroutine gestartet. Im zweiten Schritt werden mit der Unscrambler®-Software 7.6 weitere Modelle berechnet um die Ergebnisse der OPUS-Software zu stützen. Die Optimierungsroutine berechnet selbständig verschiedene Modelle, wobei folgende Datenvorbehandlungsmethoden (s. Lit. ^[48]) mit unterschiedlichen Kombinationen von Wellenzahlbereichen kombiniert werden:

- Subtraktion eines konstanten Offsets
- Subtraktion einer Geraden
- Min-Max-Normierung
- Vektornormierung
- Multiplikative Streukorrektur MSC
- 1. bzw. 2. Ableitung

In der Unscrambler®-Software ist die Optimierungsroutine nicht implementiert. Zur Modellbildung werden für die Unscrambler®-Software folgende Datenvorbehandlungen herangezogen:

- 1. bzw. 2. Ableitung
- Range-Normalization

Die berechneten Modelle werden, wenn möglich, durch Ausreißerentfernung und/oder Veränderung des verwendeten Datenbereiches und zusätzlich bei der Unscrambler®-Software durch Auswahl wichtiger Regressionskoeffizienten (Uncertainty Test) durch den Operator verbessert. Die Ausreißer sind nummeriert, um sie gegebenenfalls bei der Gegenüberstellung mehrerer Spektren oder der graphischen Darstellung (Scoreplot) des Modells eindeutig identifizieren zu können. Ausreißerspektren werden nach einem F-Test

detektiert. Der Datenbereich ist grundsätzlich so gewählt, dass besonders stark verrauschte und zu intensive Wellenzahlbereiche entfernt werden. Zum Schluss werden unabhängige Testspektren gegen ausgewählte Modelle geprüft und die absoluten Differenzen miteinander verglichen. Zur Beurteilung des jeweils besten Modells werden die vorhersagten gegen die tatsächlichen Konzentrationen sowie der Korrelationskoeffizient bzw. der RMSEP gegen die Faktoren für das Modell aufgetragen. Es werden jeweils die Vorschläge mit der höchsten Korrelation als Ergebnis der Optimierungsroutine sowie der Modellierung mit der Unscrambler®-Software vorgestellt. Die höchste Korrelation wird mit hohen Werten für das Quadrat des Korrelationskoeffizienten R^2 sowie mit niedrigen Werten für den RMSEP (= Root Mean Square Error of Prediction) des Modells verbunden. Weiterhin wird beschrieben, welcher Schritt zur Modellverbesserung unternommen wurde.

5.3.1 PLS-Modellierung der Methacrylsäure auf Basis der Raman-Spektroskopie

Für die Kalibration der Methacrylsäurekonzentration auf Basis der Raman-Spektroskopie werden die mit der HPLC bestimmten Konzentrationswerte aus dem A-Block der Polymerisationen Nr. 6, 8, 9, 11, 12, 13, 14 und 20 und aus dem B-Block der Polymerisationen Nr. 13, 19 und 21 (s. Tab. 5.3) verwendet. Hierbei handelt es sich um Konzentrationswerte, die einer bestimmten Polymerisationszeit zugeordnet werden können. Für die Validation werden aus dem A-Block die Polymerisationen Nr. 7 und aus dem B-Block die Polymerisation Nr. 20 verwendet.

In Abb. 5.9 ist je ein Raman-Spektrum von Dichlormethan (schwarz), Methacrylsäure in Dichlormethan (rot), Ethylenglykoldimethacrylat in Dichlormethan (blau) und beiden Monomeren (Methacrylsäure und Ethylenglykoldimethacrylat) in Dichlormethan (grün) dargestellt. Der durch den Operator ausgewählte Datenbereich ist in den Spektren markiert. Im Spektrum ergeben sich Bereiche ($750 - 900 \text{ cm}^{-1}$, $1600 - 1770 \text{ cm}^{-1}$), in dem spektrale Unterschiede von Methacrylsäure und Ethylenglykoldimethacrylat zu erkennen sind. In Abb. 5.10 sind Raman-Spektren einer Methacrylsäurepolymerisation zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ min}$ und $t = 100 \text{ min}$ dargestellt, um die Intensitätsabnahme der analytischen Banden zu verdeutlichen.

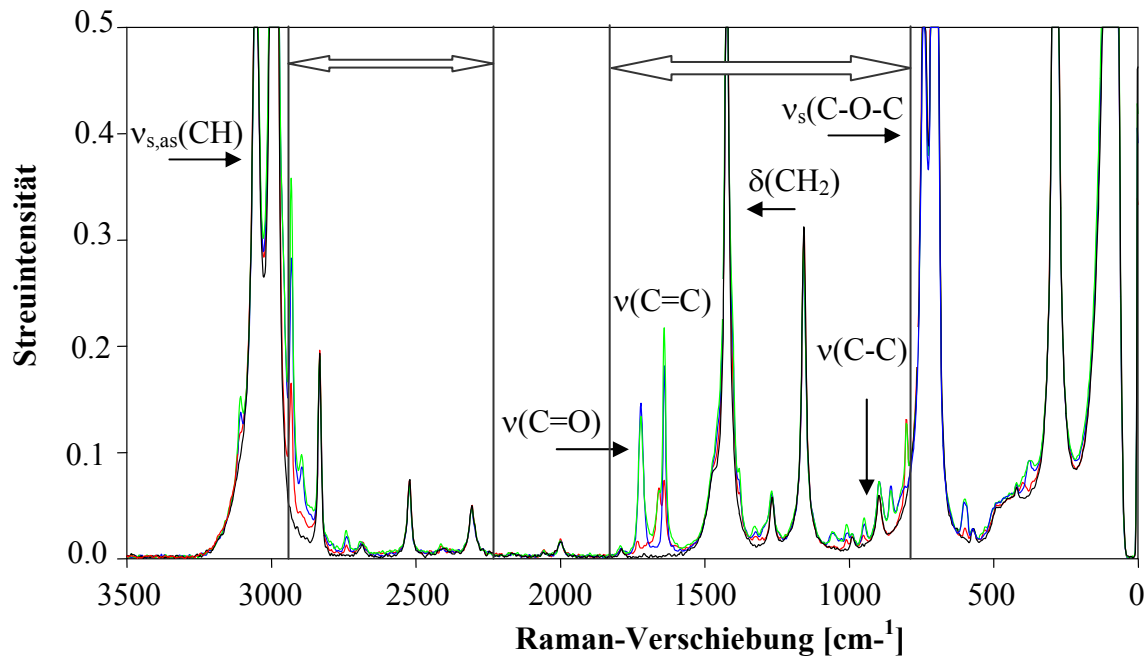


Abb. 5.9: FT-Raman-Spektren von Dichlormethan (schwarz), Methacrylsäure in Dichlormethan (rot), Ethylenglykoldimethacrylat in Dichlormethan (blau) und Methacrylsäure + Ethylenglykoldimethacrylat in Dichlormethan (grün)

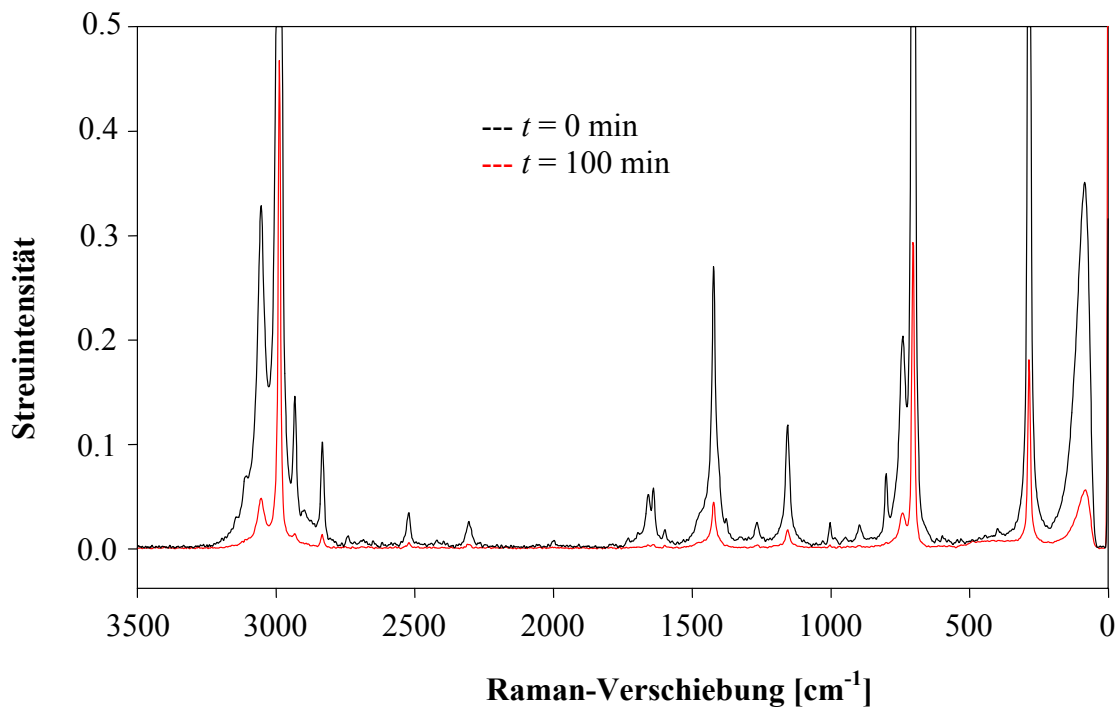


Abb. 5.10: FT-Raman-Spektren einer Methacrylsäurepolymerisation $t = 0 \text{ min}$ (schwarz) und $t = 120 \text{ min}$ (rot)

5.3.1.1 PLS-Modellierung der Methacrylsäure mit der OPUS-Software

Die drei besten Ergebnisse der Optimierungsroutine (OPUS-Software) sind in Tab. 5.7 aufgelistet.

Tab. 5.7: Ergebnisse der Optimierungsroutine zur Bestimmung der Methacrylsäurekonzentration auf Basis der Raman-Spektroskopie

Nr.	Datenvorbehandlung	RMSEP [mol/L]	R ² [%]	Faktor	Datenbereich [cm ⁻¹]
1	1. Ableitung + Vektornormierung	0.0107	99.51	9	700 – 1750 2800 – 3150
2	Vektornormierung	0.0107	99.51	9	700 – 2100 2450 – 2800
3	Min-Max-Normierung	0.0112	99.47	9	700 – 2100 2450 – 2800 3150 – 3500

Durch Entfernen von Ausreißern und Variation des Datenbereiches konnten die drei aufgeführten Modelle bezüglich der Faktorenzahl verbessert werden. In Tab. 5.8 sind die Verbesserungsparameter und die damit erzielten Daten im Vergleich zu Tab. 5.7 aufgeführt.

Tab. 5.8: Optimierung der Modellparameter und die damit erzielten Daten

Nr.	Datenvorbehandlung	Verbesserungsparameter	RMSEP [mol/L]	R ² [%]	Faktor	Datenbereich [cm ⁻¹]
1	1. Ableitung + Vektornormierung	3 Ausreißer (26/69/72) Datenbereich	0.0116	99.37	5	720 – 1850 2200 – 2950
2	Vektornormierung	3 Ausreißer (26/69/72) Datenbereich	0.0155	98.97	9	720 – 1850 2200 – 2950
3	Min-Max-Normierung	3 Ausreißer (26/69/72) Datenbereich	0.0123	99.37	8	720 – 1850 2200 – 2950

Bei den Modellen hat die Variation des Datenbereiches eine Verschlechterung der Korrelation (R^2 -Wert, RMSEP) zur Folge. Die Verbesserung äußert sich durch die Reduktion der Faktorenzahl bei Nr. 1 & 3. Durch Hinzunahme verrauschter und/oder zu intensiver Datenbereiche werden die Modelle in Bezug auf die Vorhersage instabiler. Die drei entfernten x-Ausreißer zeigen im Spektrum eine Basislinienverkipfung, die durch die entsprechende Datenvorbehandlung nicht ausreichend korrigiert werden konnte und dementsprechend als Ausreißer detektiert werden.

In Abb. 5.11 sind die vorhergesagten Werte gegen die gemessenen Werte für das verbesserte PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Vektornormierung Nr. 1 aufgetragen.

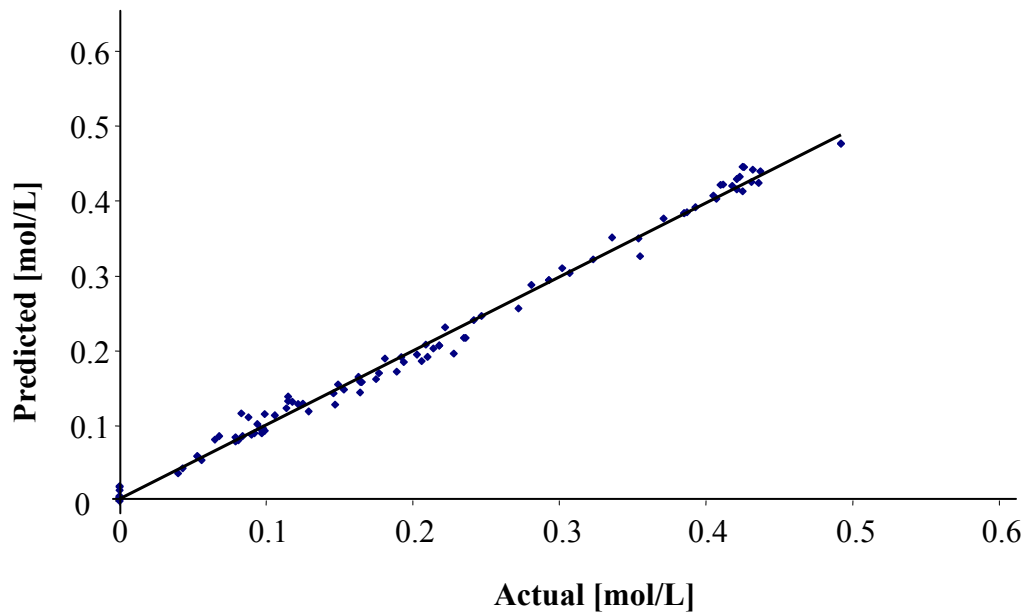


Abb. 5.11: Actual vs. Predicted für das PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Vektornormierung

In Abb. 5.12 sind die Merkmale der einzelnen Faktoren visualisiert. Für das Modell mit der 1. Ableitung + Vektornormierung sind der R^2 -Wert und der RMSEP gegen den jeweiligen Faktor aufgetragen. Aus der Auftragung ist zu erkennen, welchen Beitrag jeder weitere Faktor zur Verbesserung des Modells leistet. Im Falle des PLS-Modells Nr. 1 ist die größte Varianz mit dem 1. Faktor erklärbar. Die maximale Anzahl der benötigten Faktoren ist mit einem Pfeil markiert.

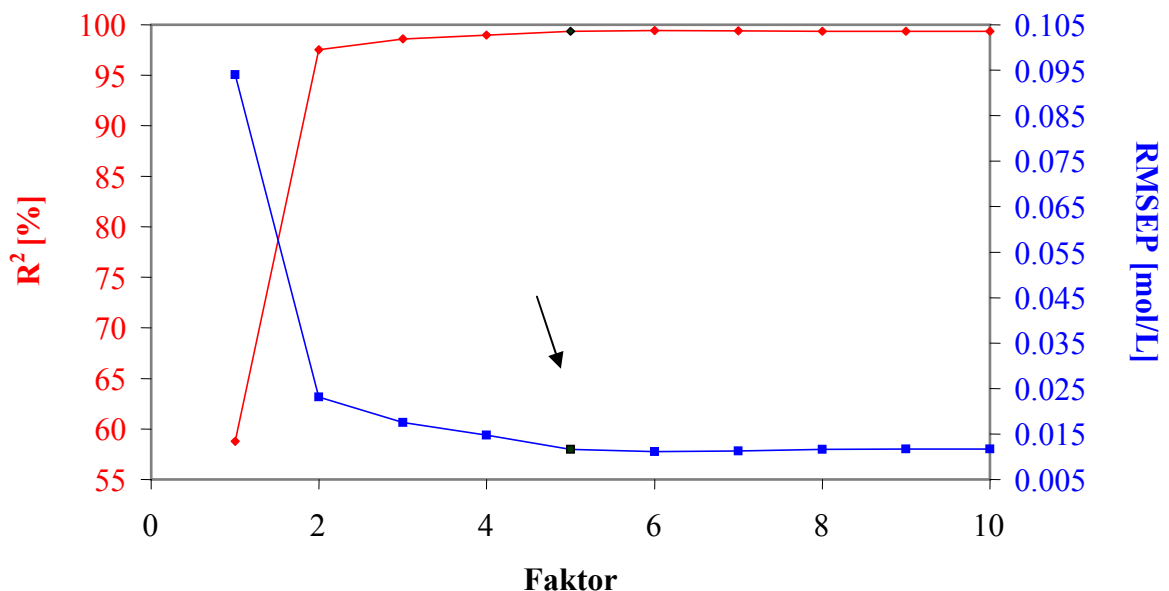


Abb. 5.12: R^2 /RMSEP vs. Faktor für das PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Vektornormierung

Um die Güte der Modelle zu testen werden unabhängige, nicht einkalibrierte Spektren von Testproben mit den PLS-Modellen vorhergesagt. Die chemische Struktur der Monomere ist sehr ähnlich. Daher wurden in die Kalibration sowie in die Validation der Methacrylsäure reine Ethylenglykoldimethacrylat-Spektren mit einkalibriert bzw. vorhergesagt, um zu prüfen, ob in den entsprechenden Modellen die Varianz richtig interpretiert worden ist. In Tab. 5.9 sind die vorhergesagten Werte, die von der Referenzanalytik gemessenen Werte und die absoluten Differenzen für das PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Vektornormierung aufgelistet.

Tab. 5.9: Vorhersage der Methacrylsäurekonzentrationen gegen HPLC-Referenzwerte für das PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Vektornormierung

Nr.	c _M , Vorhersage [mol/L]	c _M , HPLC [mol/L]	Abs. Differenz [mol/L]	Abs. Differenz [%]
1	0.282	0.296	0.014	4.66
2	0.275	0.281	0.006	2.25
3	0.271	0.268	0.003	1.29
4	0.271	0.267	0.004	1.57
5	0.235	0.263	0.028	10.70
6	0.243	0.261	0.018	6.96
7	0.234	0.226	0.009	3.89
8	0.180	0.195	0.015	7.51
9	0.183	0.182	0.000	0.20
10	0.135	0.139	0.004	2.61
11	0.249	0.250	0.001	0.57
12	0.251	0.227	0.024	10.76
13	0.215	0.213	0.002	1.02
14	0.196	0.205	0.009	4.41
15	0.176	0.192	0.016	8.12
16	0.155	0.187	0.032	16.92
17	0.167	0.168	0.001	0.68
18	0.132	0.164	0.032	19.65
19	0.120	0.142	0.022	15.44
20	0.046	0	0.046	
21	0.043	0	0.043	
22	0.041	0	0.041	
23	0.036	0	0.036	
24	0.033	0	0.033	

Nach Begutachtung der Validation stellt sich heraus, dass einige Werte eine beträchtliche prozentuale Abweichung zwischen vorhergesagten und den mit der Referenzanalytik ermittelten Werten aufweisen. Besonders die Ethylenglykoldimethacrylat-Spektren

Nr. 20-24) für $c_M = 0$ wurden schlecht vorhergesagt. Wenn die Spektren und die zugehörigen Referenzdaten $c_M = 0$ nicht in das Modell einkalibriert werden, verschlechtert sich die Vorhersage. Die anderen berechneten PLS-Modelle liefern schlechtere Ergebnisse. Der mittlere Vorhersagefehler beträgt bei dieser Validation 6.27%. Somit ist die Raman-Spektroskopie zur Bestimmung der Methacrylsäurekonzentration (OPUS-Software) mit einem Fehler von ca. 7% behaftet.

5.3.1.2 PLS-Modellierung der Methacrylsäure mit der Unscrambler®-Software

Da die Unscrambler®-Software keine Optimierungsroutine unterstützt, wird hier nur der vom Operator ausgewählte Datenbereich ($720\text{ cm}^{-1} - 1850\text{ cm}^{-1}$, $2200\text{ cm}^{-1} - 2950\text{ cm}^{-1}$) verwendet. Die drei besten PLS-Modelle sind in Tab. 5.10 aufgelistet.

Tab. 5.10: Ergebnisse der PLS-Modellbildung zur Bestimmung der Methacrylsäurekonzentration auf Basis der Raman-Spektroskopie

Nr.	Datenvorbehandlung	RMSEP [mol/L]	R^2 [%]	Faktor
1	1. Ableitung + Range-Normalization	0.0250	98.61	2
2	1. Ableitung	0.0551	93.00	3
3	2. Ableitung	0.0545	93.15	4

Durch Entfernen von Ausreißern und Durchführung des Uncertainty-Tests konnten die Modelle Nr. 1 und Nr. 2 verbessert werden. Bei Modell Nr. 3 konnten die Modellparameter zwar gesteigert werden, die Validierungsergebnisse wurden jedoch im Gegenzug verschlechtert. In Tab. 5.11 sind die Verbesserungsparameter und die damit erzielten Daten im Vergleich zu Tab. 5.10 aufgeführt. Der Uncertainty-Test berechnet die Unsicherheitsbereiche der Regressionskoeffizienten. Aus den Unterschieden der Regressionskoeffizienten in den einzelnen Durchgängen der Cross-Validation wird für jeden Datenpunkt ein Unsicherheitsbereich ermittelt. Spektralbereiche, die im Vergleich zum Rest des Spektrums auffällig hohe Unsicherheitsbereiche aufweisen, werden versuchsweise entfernt, um robustere Modelle zu erhalten. In Abb. 5.13 sind die vorhergesagten Werte gegen die gemessenen Werte für das verbesserte PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Range-Normalization Nr. 1 und in Abb. 5.14 sind die Merkmale der einzelnen Faktoren für das Modell mit der 1. Ableitung + Range-Normalization in einem R^2 /RMSEP gegen Faktor-Plot visualisiert. Auch hier ist der größte Sprung der Varianz

vom 1. auf dem 2. Faktor. Bei Modell Nr. 1 ergibt das Entfernen des Ausreißers und die Anwendung des Uncertainty- Tests eine Verbesserung der Modellparameter bei gleicher Faktorenzahl. Bei den anderen Modellen fordert die Verbesserung der Modellparameter eine Erhöhung der Faktorenzahl. In Tab. 5.12 sind die vorhergesagten Werte, die von der Referenzanalytik gemessenen Werte und die absoluten Differenzen für das PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Range-Normalization aufgelistet.

Tab. 5.11: Optimierung der Modellparameter und die damit erzielten Daten

Nr.	Datenvorbehandlung	Verbesserungs- parameter	RMSEP [mol/L]	R ² [%]	Faktor
1	1. Ableitung + Range-Normalization	1 Ausreißer (71) Uncertainty Test	0.0174	99.32	2
2	1. Ableitung	1 Ausreißer (80) Uncertainty Test	0.0500	94.23	4
3	2. Ableitung	1 Ausreißer (80/98) Uncertainty Test	0.0435	95.63	5

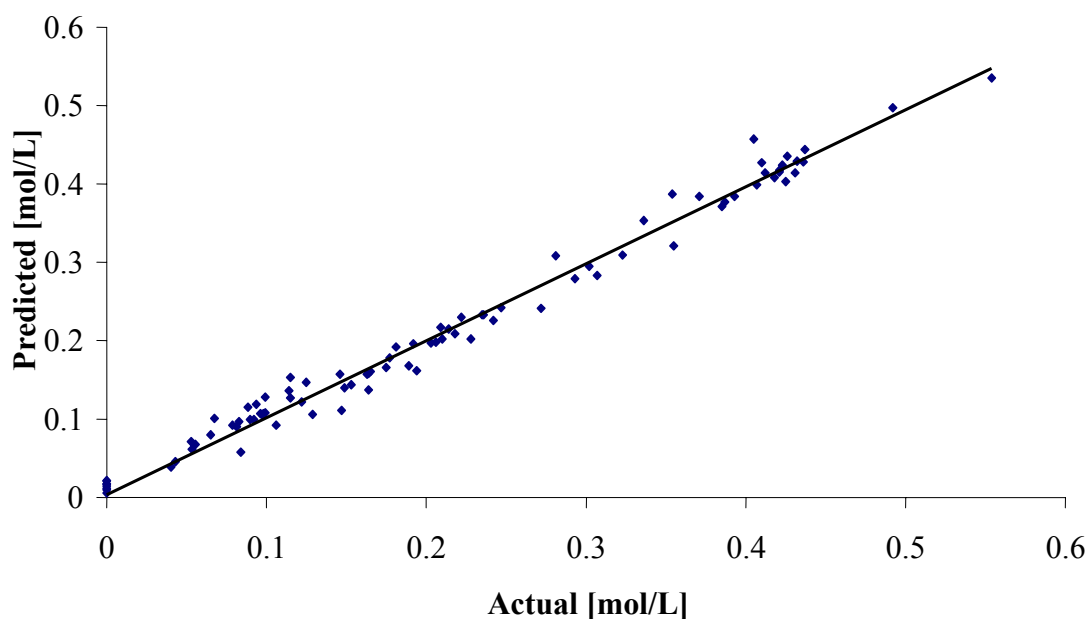


Abb. 5.13: Actual vs. Predicted für das PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Range-Normalization

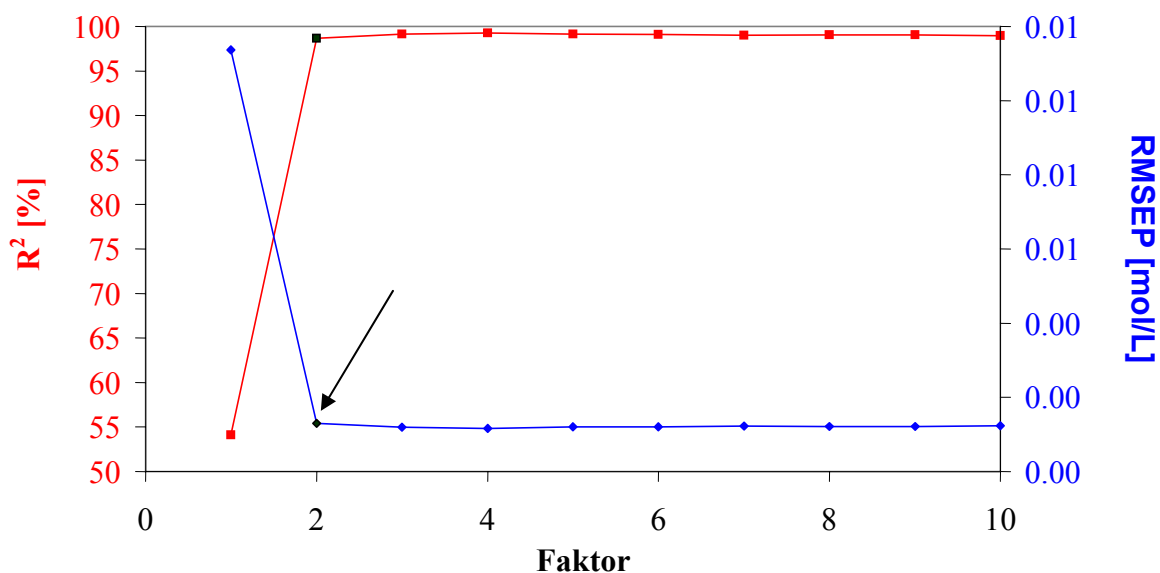


Abb. 5.14: R²/RMSEP vs. Faktor für das PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Range-Normalization

Tab. 5.12: Vorhersage der Methacrylsäurekonzentrationen gegen HPLC-Referenzwerte für das PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Range-Normalization

Nr.	c _M , Vorhersage [mol/L]	c _M , HPLC [mol/L]	Abs. Differenz [mol/L]	Abs. Differenz [%]
1	0.305	0.296	0.009	3.16
2	0.301	0.281	0.020	7.16
3	0.279	0.268	0.011	4.11
4	0.283	0.267	0.016	6.17
5	0.232	0.263	0.031	11.87
6	0.231	0.261	0.030	11.39
7	0.230	0.226	0.004	1.91
8	0.164	0.195	0.031	15.94
9	0.159	0.182	0.023	12.77
10	0.088	0.139	0.050	36.26
11	0.258	0.250	0.008	3.16
12	0.241	0.227	0.014	6.34
13	0.210	0.213	0.003	1.54
14	0.181	0.205	0.024	11.56
15	0.170	0.192	0.022	11.27
16	0.158	0.187	0.029	15.53
17	0.176	0.168	0.008	4.58
18	0.161	0.164	0.003	1.95
19	0.132	0.142	0.010	7.03
20	0.043	0	0.043	
21	0.027	0	0.027	
22	0.031	0	0.031	
23	0.033	0	0.033	
24	0.025	0	0.025	

Die Abweichungen der Vorhersagewerte von den tatsächlichen Werten sind im Schnitt schlechter als bei der Vorhersage mit der OPUS-Software. Bei dem PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Range-Normalization beträgt die mittlere Abweichung der vorhergesagten Werte von den tatsächlichen Werten 9.14%. Die Raman-Spektroskopie zur Bestimmung des Methacrylsäuregehaltes (Unscrambler[®]-Software) ist mit einem Fehler von ca. 10% behaftet.

5.3.2 PLS-Modellierung des Ethylenglykoldimethacrylates auf Basis der Raman-Spektroskopie

Für die Kalibration der Ethylenglykoldimethacrylatkonzentration auf Basis der Raman-Spektroskopie können die mit der HPLC bestimmten Konzentrationswerte nicht mit den Spektren korreliert werden. Das Ethylenglykoldimethacrylat hat zwei funktionelle Gruppen (C=C-Doppelbindung), wobei nur eine Doppelbindung oder auch beide Doppelbindungen reagieren können. Die Reaktion von nur einer Doppelbindung eines Vernetzermoleküls hat zur Folge, dass es durch die HPLC nicht mehr erfassbar ist, d.h. die HPLC macht keinen Unterschied zwischen Vernetzermolekülen mit nur einer reagierten Doppelbindung und Vernetzermolekülen mit beiden reagierten Doppelbindungen.

Um die Konzentrationswerte der HPLC zu korrigieren, werden von reinen Vernetzerpolymerisationen (Block A Nr. 11, 19, Block B Nr. 21) und reinen Methacrylsäurepolymerisationen (Block A Nr. 9, 14, 20, Block B Nr. 19) die Flächenverhältnisse der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande $A_{\text{C}=\text{C}}$ bei 1630 cm^{-1} zu der Lösemittelbande A_L bei 2830 cm^{-1} ermittelt. Hierbei wurde auf eine ähnliche Fläche/Intensität der Lösemittelbande zu der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande geachtet. Das Verhältnis von $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande zu Lösemittelbande wurde gebildet um Intensitätsschwankungen der bei verschiedenen Zeiten durchgeführten Polymerisationen auszugleichen. In Abb. 5.15 ist das Raman-Spektrum einer Copolymerisation (Polymerisation Nr. 20, Block B) im Bereich von $1500 - 1900\text{ cm}^{-1}$ dargestellt. Die Integrationsbereich ist rot markiert. In Tab. 5.13 sind die Integrationsgrenzen und Basislinienpunkte für die Bandenintegration aufgelistet.

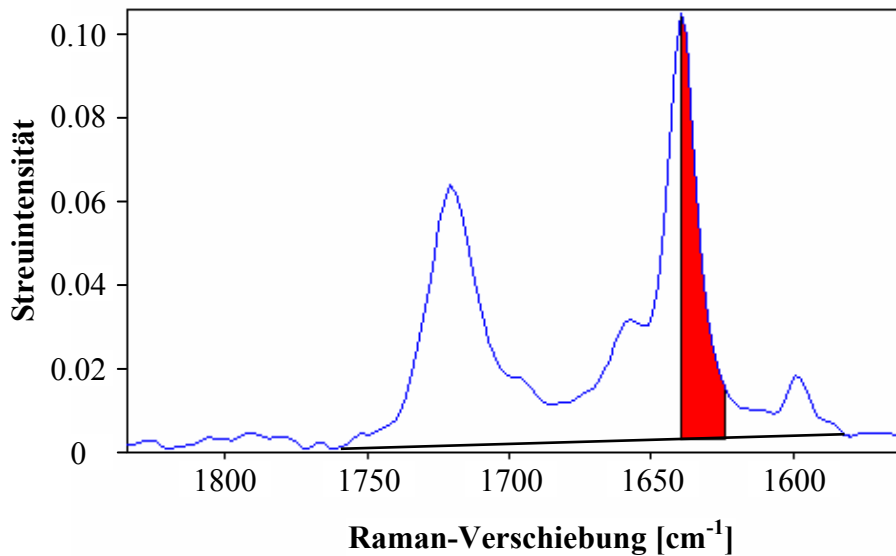


Abb.5.15: Raman Spektrum einer Copolymerisation von Methacrylsäure und Ethylenglykoldimethacrylat mit den markierten Integrationsgrenzen

Tab. 5.13: Integrationsgrenzen und Basislinienpunkte für die Bandenintegration

Bande	Basislinienpunkte [cm ⁻¹]	Integrationsgrenzen [cm ⁻¹]
v(C=C)	1546 – 1756	1620 – 1639
Lösemittel	2804 – 2856	2828 – 2836

Aus den bekannten Einwaagen der Monomere wird das Intensitätsverhältnis F_{Raman} für eine C=C-Doppelbindung berechnet (Gl.5.2).

$$F_{Raman} = \frac{\frac{A_{C=C}}{A_L}}{c_{C=C}} \quad [\text{Gl. 5.2}]$$

$A_{C=C}$ = Fläche der C=C-Bande

A_L = Fläche der Lösemittelbande

$c_{C=C}$ = Stoffmengenkonzentration der C=C-Doppelbindungen zum Zeitpunkt $t = 0$

Durch arithmetisches Mitteln dieser Flächenverhältnisse pro Stoffmengenkonzentration der C=C-Doppelbindungen für die Ausgangsproben verschiedener Polymerisationen ergibt sich für den Vernetzer ein F -Wert von 2.86 und für die Methacrylsäure ein F -Wert von 2.40. Die v(C=C)-Bande im Spektrum resultiert aus der Summer der Beiträge der C=C-Doppelbindungen von Methacrylsäure und Vernetzer und kann nicht separiert werden. Die Berechnung der Vernetzerkonzentrationen bei Copolymerisationen muss daher mit Hilfe der Gl. 5.3 unter Berücksichtigung der über HPLC bestimmten Monomerkonzentrationen

erfolgen. Der Faktor „2“ im Nenner resultiert aus der Tatsache, dass das Vernetzermolekül zwei C=C-Doppelbindungen hat.

$$c_C = \frac{\frac{A_{C=C}}{A_L} - c_{C=C,(M)} \cdot 2.40}{2.86 \cdot 2} \quad \text{Gl. 5.3}$$

$c_{C=C,(M)}$ = Konzentration der Methacrylsäure mittels HPLC

c_C = Konzentration des Vernetzers (monomerer und teilweise reagierter Vernetzer)

Die berechnete Konzentration c_C beinhaltet Vernetzermoleküle mit zwei intakten Doppelbindungen und berücksichtigt die Konzentration von teilweise reagierten Vernetzer nur zur Hälfte. Hierbei ist der Anteil an intakten und teilweise reagierten Vernetzermolekülen unbekannt. Für die PLS-Modellierung des Ethylenglykoldimethacrylates werden aus dem A-Block die Polymerisationen Nr. 7, 8, 11, 13 und 19 und aus dem B-Block die Polymerisation Nr. 21 verwendet. Für die Validation werden aus dem A-Block die Polymerisationen Nr. 6 und 12 verwendet.

In Abb. 5.16 ist das Konzentrations-Zeit-Profil für eine reine Vernetzerpolymerisation dargestellt. Die schwarze Kurve repräsentiert die Konzentrationswerte der mit der HPLC ermittelten Vernetzerkonzentrationen bei verschiedenen Zeitpunkten. Bei der roten Kurve wurden die Konzentrationen durch ein PLS-Modell, welches auf die Modellierung von korrigierten mit HPLC ermittelten Konzentrationen basiert, berechnet. Die schwarze Kurve fällt aufgrund der oben genannten Gründe schneller ab als die durch das PLS-Modell berechnete rote Kurve.

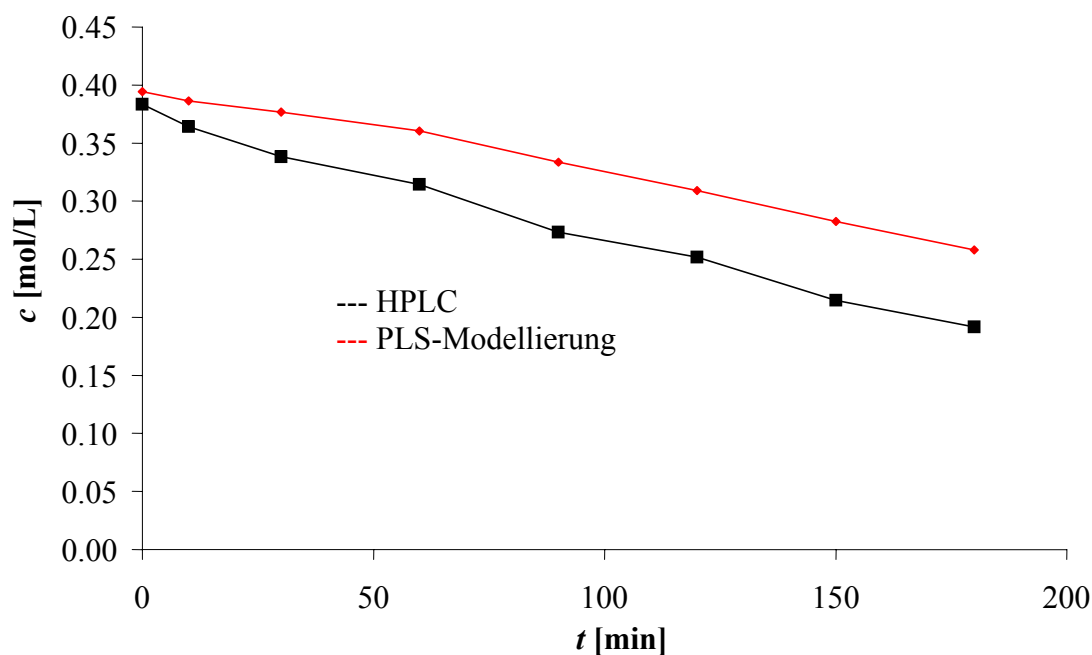


Abb. 5.16: Konzentration-Zeit-Profil einer reinen Vernetzerpolymerisation (schwarz HPLC Referenzwerte, rot durch PLS-Modell vorhergesagte Werte)

5.3.2.1 PLS-Modellierung von Ethylenglykoldimethacrylat mit der OPUS-Software

Zur PLS-Modellierung des Vernetzers werden die in Tab. 5.6 aufgeführten Kalibrationsproben Nr. 29 verwendet. In Tab. 5.14 sind die drei besten Ergebnisse der Optimierungsroutine (OPUS-Software) und in Tab. 5.15 die neuen PLS-Modelle und deren Verbesserungsparameter aufgelistet.

Tab. 5.14: Ergebnisse der Optimierungsroutine zur Bestimmung der Ethylenglykoldimethacrylatkonzentrationen auf Basis der Raman-Spektroskopie

Nr.	Datenvorbehandlung	RMSEP [mol/L]	R ² [%]	Faktor	Datenbereich [cm ⁻¹]
1	Vektornormierung	0.00823	99.61	8	200 – 750 1300 – 1850 2950 – 3500
2	Min-Max-Normierung	0.00831	99.60	9	200 – 750 1300 – 1850 2950 – 3500
3	1. Ableitung + Vektornormierung	0.01060	99.36	4	-900 – -1450 750 – 1850 2950 – 3500

Tab. 5.15: Optimierung der Modellparameter und die damit erzielten Daten

Nr.	Datenvor- behandlung	Verbesserungs- parameter	RMSEP [mol/L]	R^2 [%]	Faktor	Datenbereich [cm ⁻¹]
1	Vektornormierung	1 Ausreißer (53) Datenbereich	0.00828	99.56	7	720 – 1850 2200 – 2950
2	Min-Max- Normierung	1 Ausreißer (53) Datenbereich	0.00860	99.52	6	720 – 1850 2200 – 2950
3	1. Ableitung + Vektornormierung	1 Ausreißer (53) Datenbereich	0.01070	99.25	5	720 – 1850 2200 – 2950

Bei den Modellen hat die Variation des Datenbereiches eine Verbesserung der Faktorenzahl zur Folge. Das Spektrum Nr. 53, welches zum Zeitpunkt $t = 0$ aufgenommen wurde, lässt keine spektralen Unterschiede zu den anderen Spektren erkennen. Es muss sich dementsprechend um einen y-Ausreißer handeln. Im vorliegenden Fall zeigt das Spektrum Nr. 53 zum Zeitpunkt $t = 0$ min eine geringere Raman-Intensität der C=C-Bande als das Spektrum zum Zeitpunkt $t = 20$ min.

In Abb. 5.17 ist der Actual vs. Predicted-Plot und in Abb. 5.18 der R^2 bzw. RMSEP vs. Faktor-Plot für das PLS-Modell mit der Min-Max-Normierung dargestellt.

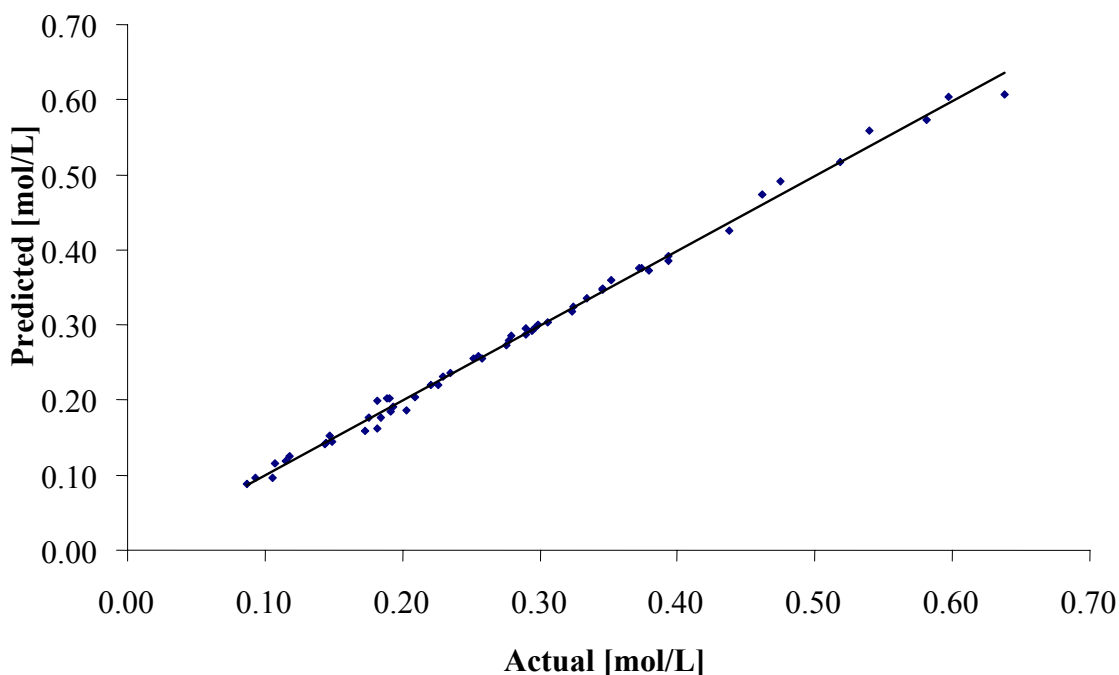


Abb. 5.17: Actual vs. Predicted für das PLS-Modell mit der Min-Max-Normierung

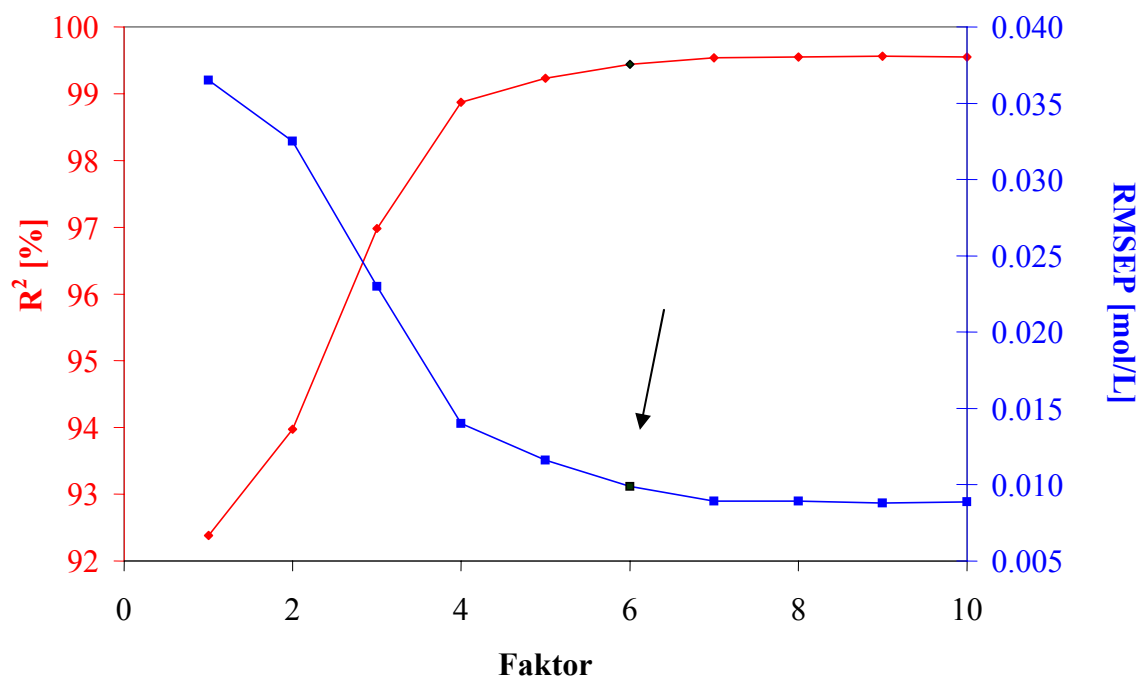


Abb. 5.18: R^2 /RMSEP vs. Faktor für das PLS-Modell mit der Min-Max-Normierung

Die sprunghafte Änderung der Varianz in Analogie zur Bestimmung der Methacrylsäurekonzentration tritt bei der Modellierung des Vernetzers nicht auf. Der R^2 vs. Faktor Plot zeigt ein langsames Ansteigen der Varianz und erreicht bei 9 Faktoren ein Maximum. Da der Unterschied der Varianz bei 6 Faktoren zu höheren Faktoren minimal ist, wird das Modell mit 6 Faktoren validiert.

Zur Validierung der berechneten Modelle sind in Tab. 5.16 die vorhergesagten Werte, die von der Referenzanalytik gemessenen Werte und die absoluten Differenzen für das PLS-Modell mit der Min-Max-Normierung aufgelistet.

Tab. 5.16: Vorhersage der Vernetzerkonzentrationen gegen HPLC-Referenzwerte für das PLS-Modell mit der Min-Max-Normierung

Nr.	c_C , Vorhersage [mol/L]	c_C , HPLC [mol/L]	Abs. Differenz [mol/L]	Abs. Differenz [%]
1	0.172	0.186	0.014	7.56
2	0.184	0.183	0.001	0.31
3	0.192	0.192	0.000	0.01
4	0.178	0.180	0.001	0.81
5	0.185	0.204	0.019	9.11
6	0.182	0.190	0.008	4.23
7	0.165	0.168	0.003	1.51
8	0.170	0.196	0.026	13.22
9	0.147	0.157	0.010	6.67
10	0.140	0.138	0.002	1.31
11	0.183	0.166	0.017	10.15

Nr.	c _C , Vorhersage [mol/L]	c _C , HPLC [mol/L]	Abs. Differenz [mol/L]	Abs. Differenz [%]
12	0.192	0.186	0.006	3.17
13	0.196	0.183	0.013	7.36
14	0.182	0.172	0.009	5.30
15	0.186	0.181	0.005	2.92
16	0.177	0.188	0.011	5.66
17	0.184	0.179	0.004	2.39
18	0.181	0.193	0.012	6.18
19	0.176	0.176	0.000	0.21
20	0.147	0.155	0.009	5.48

Nach Begutachtung der Vorhersagewerte stellt sich heraus, dass auch hier einige Werte eine beträchtliche prozentuale Abweichung zwischen vorhergesagten und den mit der Referenzanalytik ermittelten Werten aufweisen. Der mittlere Vorhersagefehler beträgt 5.54%. Die Raman-Spektroskopie ist also zur Bestimmung des Ethylenglykoldimethacrylatgehaltes (OPUS-Software) mit einem Fehler von ca. 6% behaftet.

5.3.2.2 PLS-Modellierung von Ethylenglykoldimethacrylat mit der Unscrambler®-Software

Es wird bei der PLS-Modellierung mit der Unscrambler®-Software nur der vom Operator ausgewählte Datenbereich ($720\text{ cm}^{-1} - 1850\text{ cm}^{-1}$, $2200\text{ cm}^{-1} - 2950\text{ cm}^{-1}$) verwendet. Die drei besten PLS-Modelle sind in Tab. 5.17 aufgelistet. In Analogie zu Kap. 5.3.1.2 wurden die PLS-Modelle durch das Entfernen von Ausreißern und unwichtiger Wellenzahlbereiche (Uncertainty-Test) verbessert (Tab. 5.18).

Tab. 5.17: Ergebnisse der PLS-Modellbildung zur Bestimmung der Ethylenglykoldimethacrylatkonzentrationen auf Basis der Raman-Spektroskopie

Nr.	Datenvorbehandlung	RMSEP [mol/L]	R ² [%]	Faktor
1	keine Datenvorbehandlung	0.0183	99.05	3
2	Range-Normalization	0.0149	99.38	4
3	1. Ableitung	0.0227	98.55	2

Tab. 5.18: Optimierung der Modellparameter und die damit erzielten Daten

Nr.	Datenvorbehandlung	Verbesserungsparameter	RMSEP [mol/L]	R ² [%]	Faktor
1	keine Datenvorbehandlung	3 Ausreißer (47/48/53) Uncertainty Test	0.0166	99.07	2
2	Range-Normalization	3 Ausreißer (47/48/53) Uncertainty Test	0.0149	99.25	3
3	1. Ableitung	1 Ausreißer (48) Uncertainty Test	0.0222	98.41	2

In Abb. 5.19 ist der Actual vs. Predicted-Plot und in Abb. 5.20 der R^2 bzw. RMSEP-Plot für das PLS-Modell ohne Datenvorbehandlung dargestellt. Die größte Varianz ist mit dem ersten Faktor erklärbar.

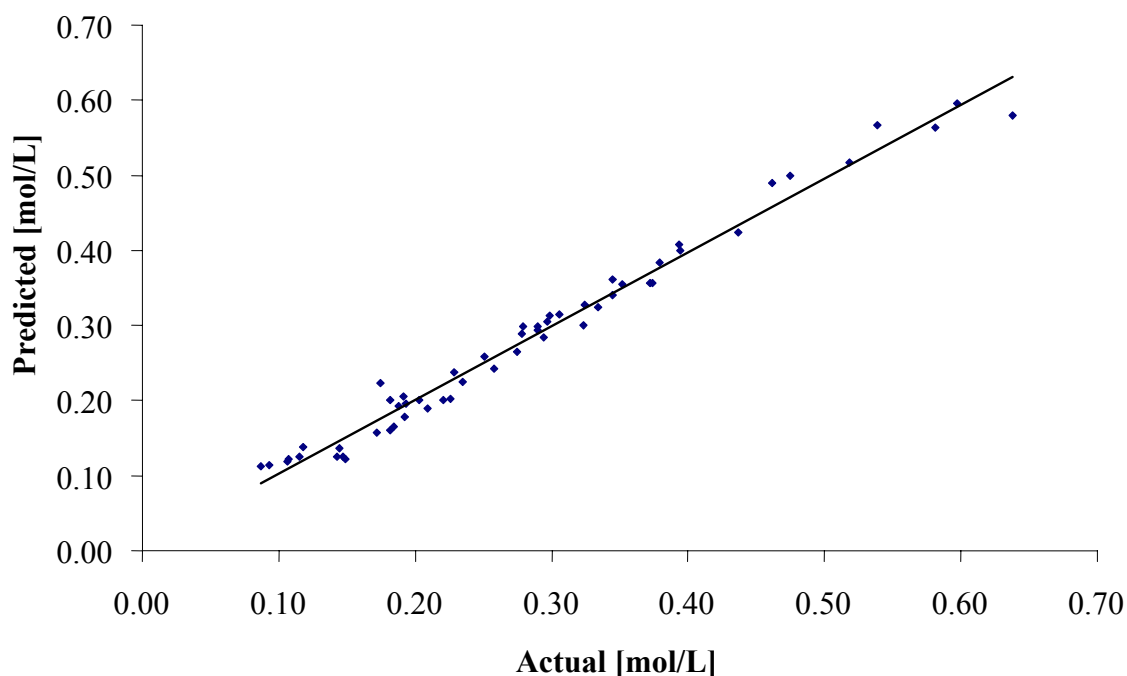


Abb. 5.19: Actual vs Predicted für das PLS-Modell ohne Datenvorbehandlung

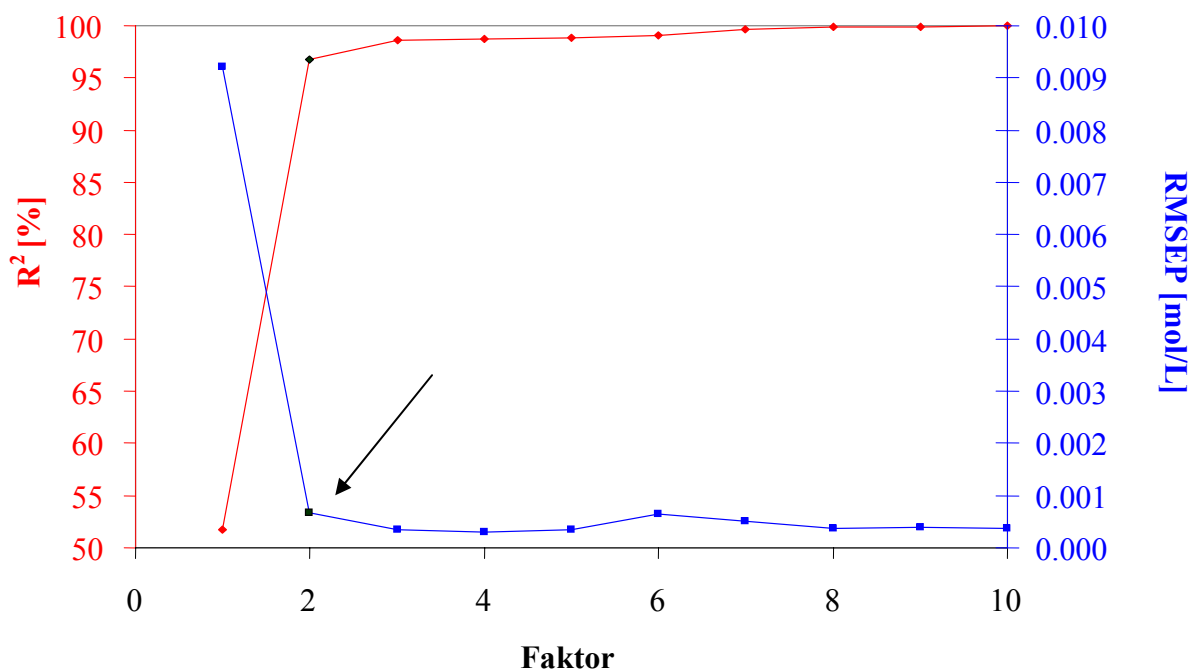


Abb. 5.20: R^2 /RMSEP vs. Faktor für das PLS-Modell ohne Datenvorbehandlung

Bei den Modellen Nr. 1 & Nr. 2 ergibt das Entfernen der Ausreißer und die Anwendung des Uncertainty-Tests (s. Kap. 5.3.1.2) eine Verbesserung der Modellparameter und der Faktorenzahl. Bei Modell Nr. 3 werden die Modellparameter verbessert, während die Anzahl der Faktoren konstant bleibt. Die Begutachtung der Validation ergibt bei allen drei unverbesserten Modellen eine geringere Abweichung der vorhergesagten von den gemessenen Werten. In Analogie zur PLS-Modellierung der Methacrylsäurekonzentration sind die Abweichungen der vorhergesagten von den gemessenen Werten der Unscrambler-Modellierung höher als bei der OPUS-Modellierung. In Tab. 5.19 sind die vorhergesagten Werte, die von der Referenzanalytik gemessenen Werte und die absoluten Differenzen für das PLS-Modell ohne Datenvorbehandlung aufgelistet.

Tab. 5.19: Vorhersage der Vernetzerkonzentrationen gegen HPLC-Referenzwerte für das PLS-Modell ohne Datenvorbehandlung

Nr.	c_C , Vorhersage [mol/L]	c_C , HPLC [mol/L]	Abs. Differenz [mol/L]	Abs. Differenz [%]
1	0.145	0.1859	0.0409	22.00
2	0.154	0.1833	0.0293	15.98
3	0.155	0.1918	0.0368	19.19
4	0.152	0.1798	0.0278	15.46
5	0.145	0.2039	0.0589	28.89
6	0.145	0.1900	0.0450	23.68
7	0.144	0.1680	0.0240	14.29

Nr.	c_C , Vorhersage [mol/L]	c_C , HPLC [mol/L]	Abs. Differenz [mol/L]	Abs. Differenz [%]
8	0.148	0.1961	0.0481	24.53
9	0.146	0.1572	0.0112	7.12
10	0.15	0.1384	0.0116	8.38
11	0.183	0.1660	0.0170	10.27
12	0.205	0.1857	0.0193	10.42
13	0.205	0.1825	0.0225	12.31
14	0.189	0.1724	0.0166	9.61
15	0.178	0.1808	0.0028	1.54
16	0.168	0.1879	0.0199	10.59
17	0.167	0.1794	0.0124	6.91
18	0.16	0.1926	0.0326	16.94
19	0.158	0.1765	0.0185	10.47
20	0.152	0.1554	0.0034	2.19

Bei dem PLS-Modell Nr. 1 beträgt die mittlere Abweichung der vorhergesagten Werte von den tatsächlichen Werten 13.54%. Die Raman-Spektroskopie zur Bestimmung der Ethylenglykoldimethacrylatkonzentration (Unscrambler[®]-Software) ist mit einem Fehler von ca. 14% behaftet.

5.3.3 PLS-Modellierung der Methacrylsäure und des Ethylenglykoldimethacrylates auf Basis der MIR/ATR-Spektroskopie

Für die Kalibration der Methacrylsäure wurden die Spektren der Polymerisationen 13, 19, 20 und 21 (Block B) (s. Tab. 5.4) mit den über HPLC ermittelten Konzentrationswerten korreliert. Die von der HPLC ermittelten Konzentrationswerte für das Ethylenglykoldimethacrylat müssen in Analogie zur Bestimmung der Konzentration auf Basis der Raman-Spektroskopie korrigiert werden. Um die Konzentrationswerte der HPLC zu korrigieren, werden von der reinen Vernetzerpolymerisation Nr. 21 (Block B) und der reinen Methacrylsäurepolymerisation Nr. 19 (Block B) die Flächenverhältnisse der linken Teilfläche der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande $A_{\text{C}=\text{C}}$ bei 1636 cm^{-1} zur Lösemittelbande A_L bei 895 cm^{-1} ermittelt. Es wurden nur die linken Teilflächen der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Banden verwendet, da die Bande bei kleineren Wellenzahlen überlagert ist. In Abb. 5.21 ist das MIR/ATR-Spektrum einer Copolymerisation (Polymerisation Nr. 20, Block B) im Bereich von $1560 - 1680\text{ cm}^{-1}$

dargestellt und in Tab. 5.20 sind die Integrationsgrenzen und Basislinienpunkte für die Bandenintegration aufgelistet. Der Integrationsbereich ist im Spektrum rot markiert.

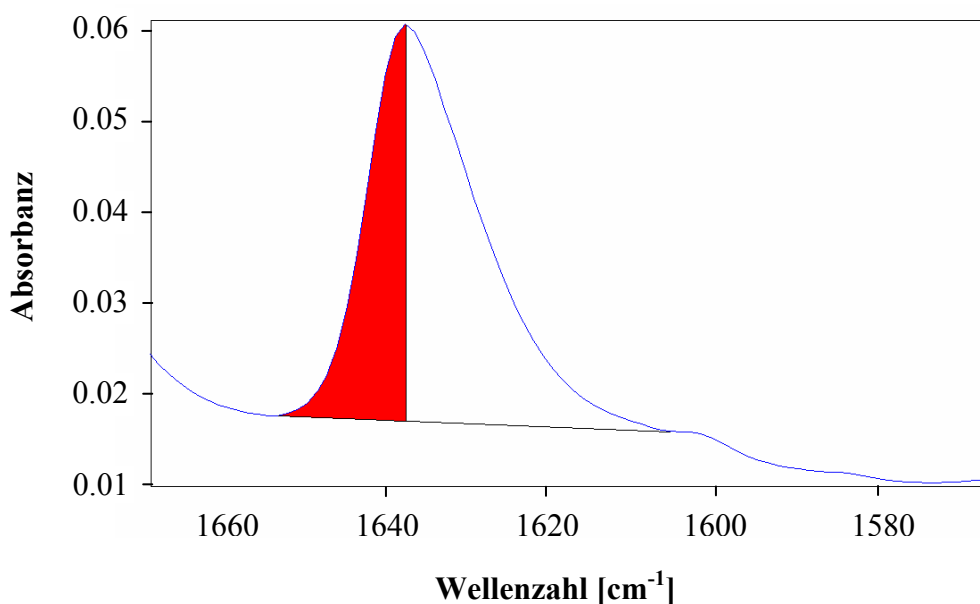


Abb.5.21: MIR/ATR Spektrum einer Copolymerisation von Methacrylsäure und Ethylenglykoldimethacrylat mit den markierten Integrationsgrenzen

Tab. 5.20: Integrationsgrenzen und Basislinienpunkte für die Bandenintegration

Bande	Basislinienpunkte [cm ⁻¹]	Integrationsgrenzen [cm ⁻¹]
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1600 – 1655	1600 – 1655 (linke Teilfläche)
Lösemittel	865 – 920	865 – 920

Aus den bekannten Einwaagen der Monomere wird das Intensitätsverhältnis F_{ATR} analog zu Gl. 5.2 berechnet. Für die reinen Vernetzerpolymerisationen ergibt sich ein Wert von 0.16 und für die Methacrylsäurepolymerisationen ein Wert von 0.26. Die Berechnung der Vernetzerkonzentrationen (Vernetzer mit zwei intakten C=C-Doppelbindungen und halbumgesetzter Vernetzer) erfolgt nach Gl. 5.3. Für die PLS-Modellierung des Ethylenglykoldimethacrylates werden aus dem B-Block die Polymerisation Nr. 19, 20 und 21 verwendet. Für die Validation wird aus dem B-Block die Polymerisation Nr. 6 verwendet. In Abb. 5.22 sind die MIR/ATR-Spektren von Dichlormethan (schwarz), Methacrylsäure in Dichlormethan (rot), Ethylenglykoldimethacrylat in Dichlormethan (blau) und beiden Monomeren (Methacrylsäure und Ethylenglykoldimethacrylat) in Dichlormethan (grün) im Bereich von 750 – 1800 cm⁻¹ dargestellt. In Abb. 5.23 bzw. 5.24 sind die MIR/ATR-Spektren einer Methacrylsäurepolymerisation (5.22) und einer

Vernetzerpolymerisation (5.24) zum Zeitpunkt $t = 0$ min und $t = 100$ min in Analogie zu den Raman-Spektren dargestellt, um die Abnahme der analytischen Banden zu verdeutlichen.

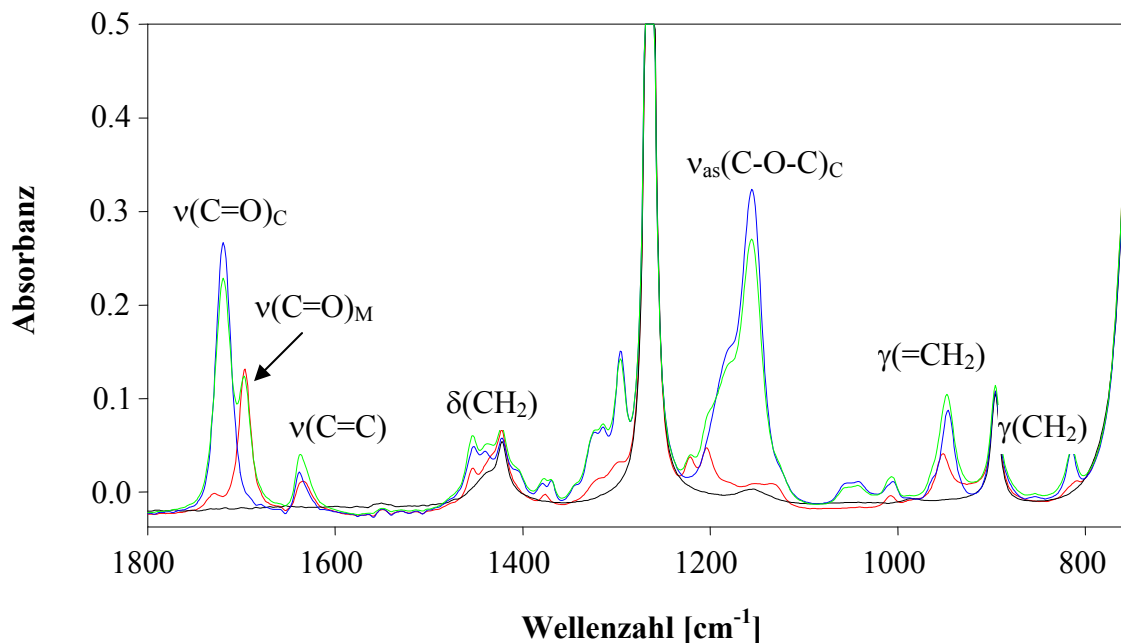


Abb.: 5.22: FT-MIR/ATR-Spektren von Dichlormethan (schwarz), Methacrylsäure in Dichlormethan (rot), Ethylenglykoldimethacrylat in Dichlormethan (blau) und Methacrylsäure + Ethylenglykoldimethacrylat in Dichlormethan (grün)

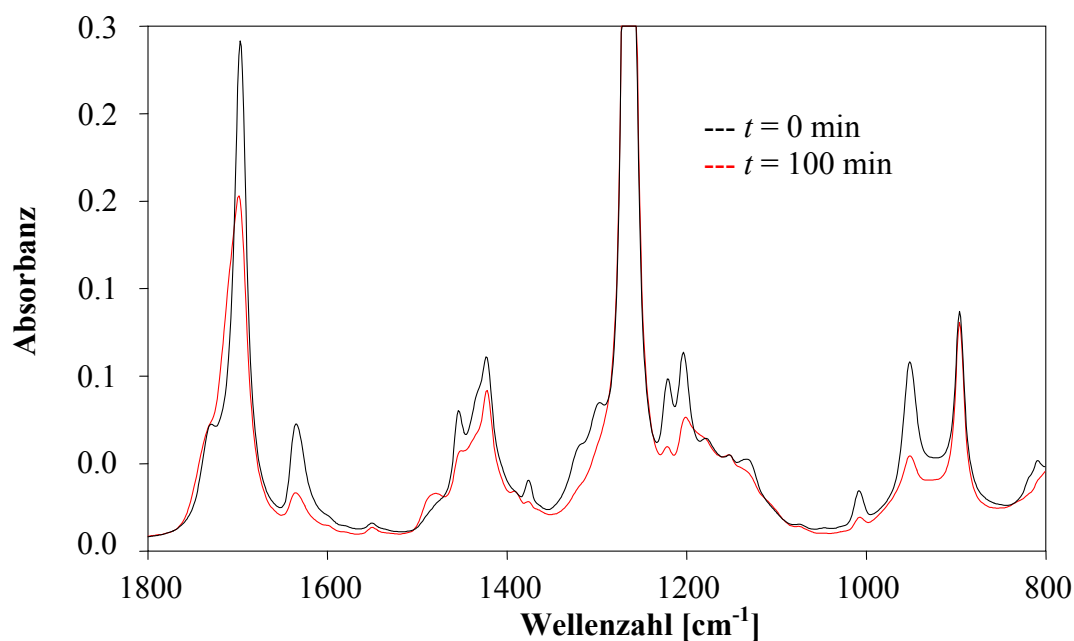


Abb. 5.23 FT-MIR/ATR-Spektren einer Methacrylsäurepolymerisation $t = 0$ (schwarz) und $t = 100$ min (rot)

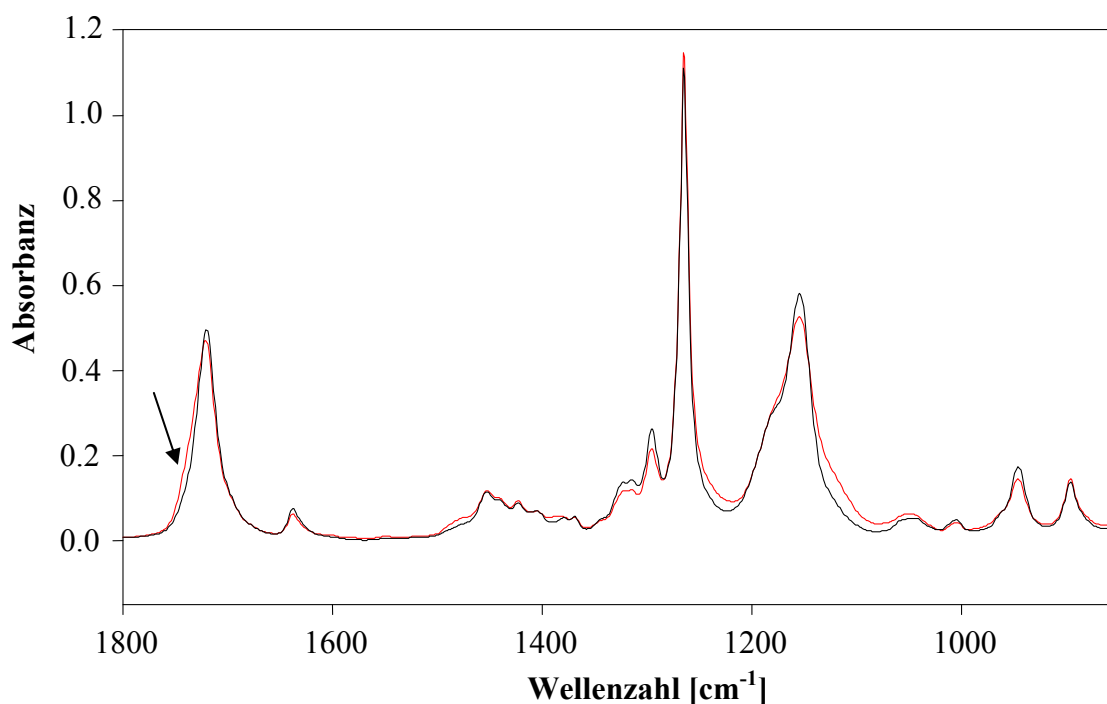


Abb. 5.24 FT-MIR/ATR-Spektren einer Vernetzerpolymerisation $t = 0$ (schwarz) und $t = 100$ min (rot)

Aus den Abbildungen 5.23 und 5.24 ist an der stärkeren Abnahme der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande ersichtlich, dass die Methacrylsäurepolymerisationen höhere Umsätze erreicht haben als die Vernetzerpolymerisationen. Bei reinen Vernetzerpolymerisationen wird das Polymer relativ früh stark vernetzt, so dass die Viskosität der Reaktionslösung ansteigt. Mit Anstieg der Viskosität sinkt die Diffusionsgeschwindigkeit der reaktiven Radikale und die Reaktion kommt zum Erliegen. Des Weiteren ist zu erkennen, dass bei endlicher Polymerisationszeit eine Verschiebung der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande bei 1720 cm^{-1} (siehe Pfeil in Abb. 5.23) aufgrund der Reaktion der in Nachbarschaft befindlichen $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung (sichtbar im Spektrum bei 1636 cm^{-1}) aufgetreten ist. Durch Subtraktion der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande zum Zeitpunkt $t = 0$ min von der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande zum Zeitpunkt $t = 100$ min wird eine Bande bei 1733 cm^{-1} erhalten, deren Fläche ein Maß für die reagierten $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen darstellt. Die Subtraktion dieser Differenzabsorption aus $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande bei endlichen Polymerisationszeiten und der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande zum Zeitpunkt $t = 0$ von den $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden bei endlichen Polymerisationszeiten ergibt ein Maß für die nur teilweise umgesetzten Vernetzermoleküle. In Abb. 5.25 sind die Differenzspektren der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande einer reinen Vernetzerpolymerisation zu den verschiedenen Polymerisationszeiten dargestellt. Mit steigender Polymerisationszeit wächst die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande in Nachbarschaft

zur C-C-Bindung an. Gleichzeitig werden die Intensitäten der C=C-Banden mit steigender Polymerisationszeit aufgrund des Monomerverbrauchs negativ.

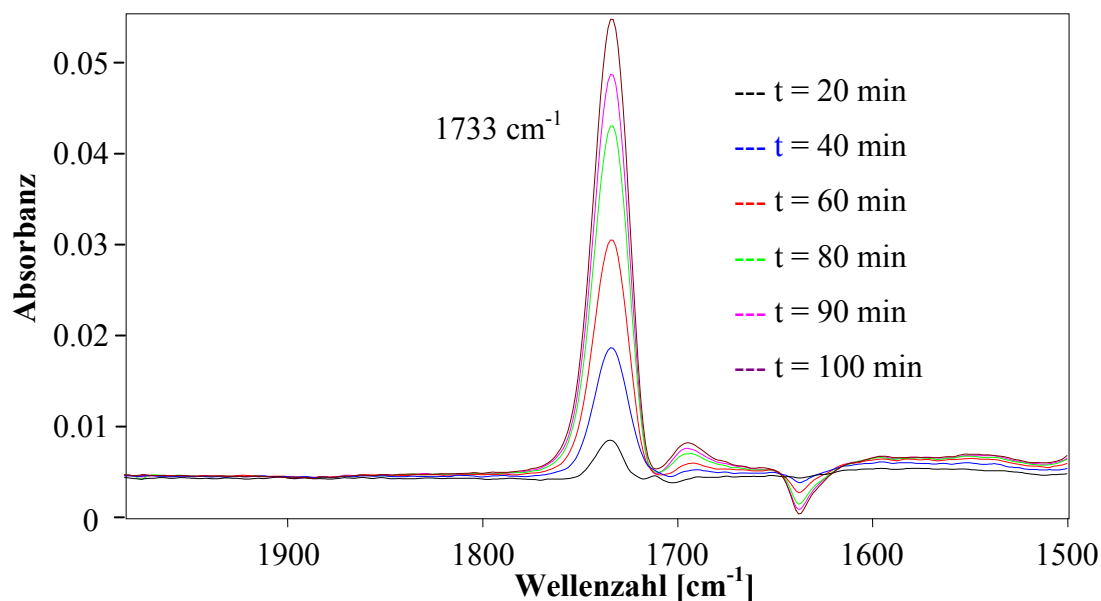


Abb.5.25: Differenzspektren der Vernetzerpolymerisation ($t_x - t_0$) zu verschiedenen Polymerisationszeiten

In Abb. 5.26 sind die Differenzspektren der o. g. $\nu(\text{C=O})$ Absorption bei 1733 cm⁻¹ von den $\nu(\text{C=O})$ -Banden bei den jeweiligen Polymerisationszeiten dargestellt. Die Intensität der $\nu(\text{C=O})$ -Bande (1720 cm⁻¹) in Nachbarschaft zur $\nu(\text{C=C})$ -Bande sinkt mit steigender Polymerisationszeit.

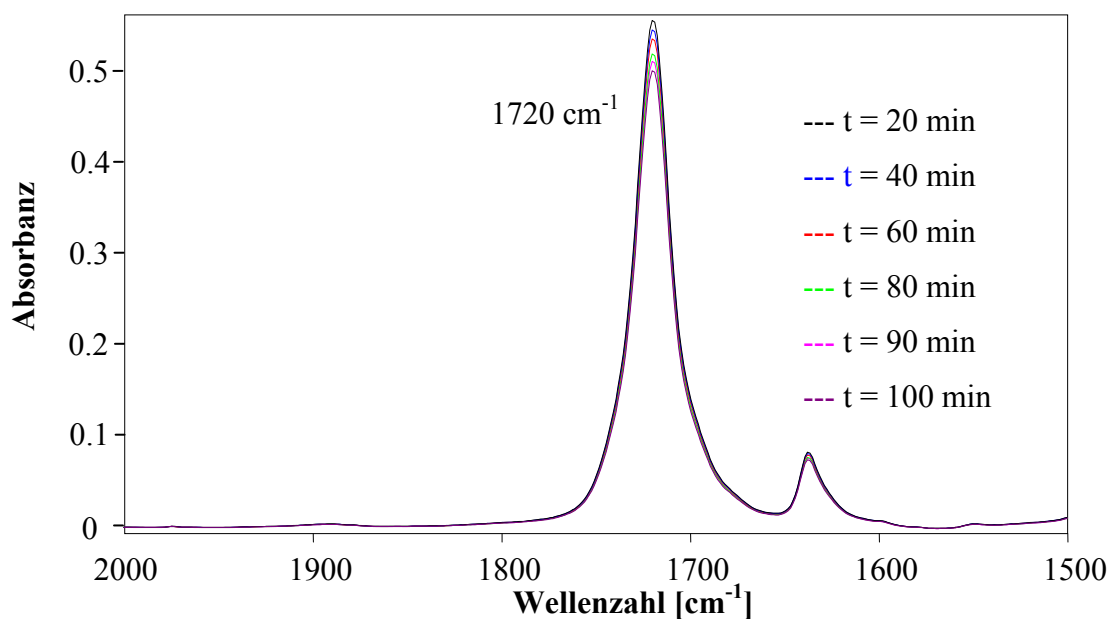


Abb. 5.26: Differenzspektren der Vernetzerpolymerisation ($t_x - [t_x - t_0]$) zu verschiedenen Polymerisationszeiten

Auch durch Bildung der 2. Ableitung ist eine neu entstandene Bande (Pfeil) zu erkennen. In Abb. 5.27 sind die Derivativspektren (2. Ableitung) der in Abb. 5.24 gezeigten MIR/ATR-Spektren im Bereich von $1680 - 1770 \text{ cm}^{-1}$ dargestellt. Aufgrund der bei der 2. Ableitung entstehenden „Side-Loops“ ist eine Auswertung der neu entstandenen Bandenfläche sehr ungenau.

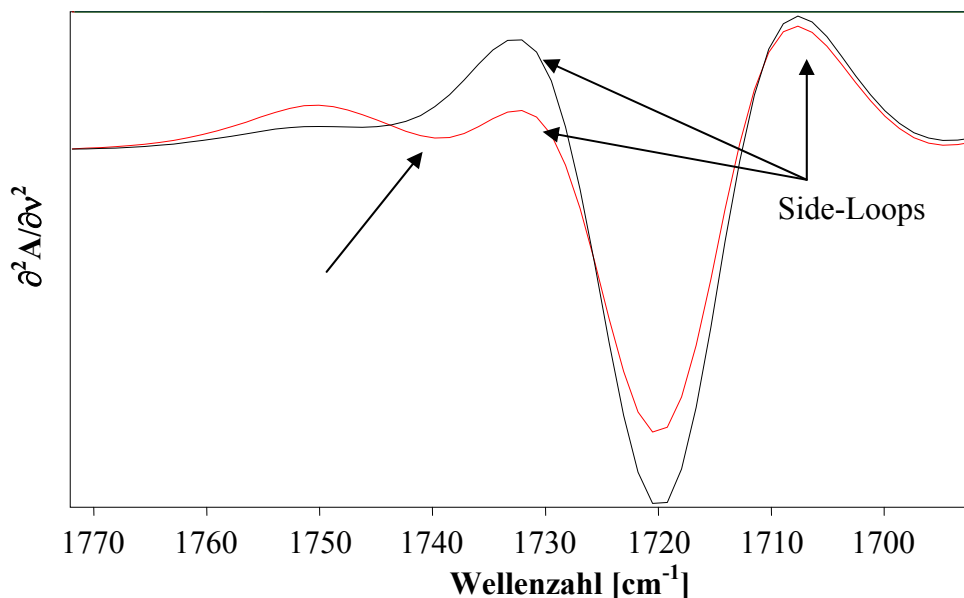


Abb. 5.27: FT-MIR/ATR-Spektren (2. Ableitung) zum Zeitpunkt $t = 0$ (schwarz) und $t = 120$ (rot)

Abbildung 5.28 stellt ein normiertes Konzentrations-Zeit-Profil für eine reine Vernetzerpolymerisation dar. Die schwarze Kurve repräsentiert die auf eine Ausgangskonzentration von 1 mol/L normierten Konzentrationswerte der mit der HPLC ermittelten Vernetzerkonzentrationen zu verschiedenen Zeitpunkten. Die blaue Kurve repräsentiert die auf eine Startintensität von 1 normierte Fläche der $\nu(\text{C=O})$ Absorption in Nachbarschaft zu einer C=C -Doppelbindung und die rote Kurve stellt die entsprechenden normierten $\nu(\text{C=O})$ Intensitäten nach Reaktion der C=C -Doppelbindung dar.

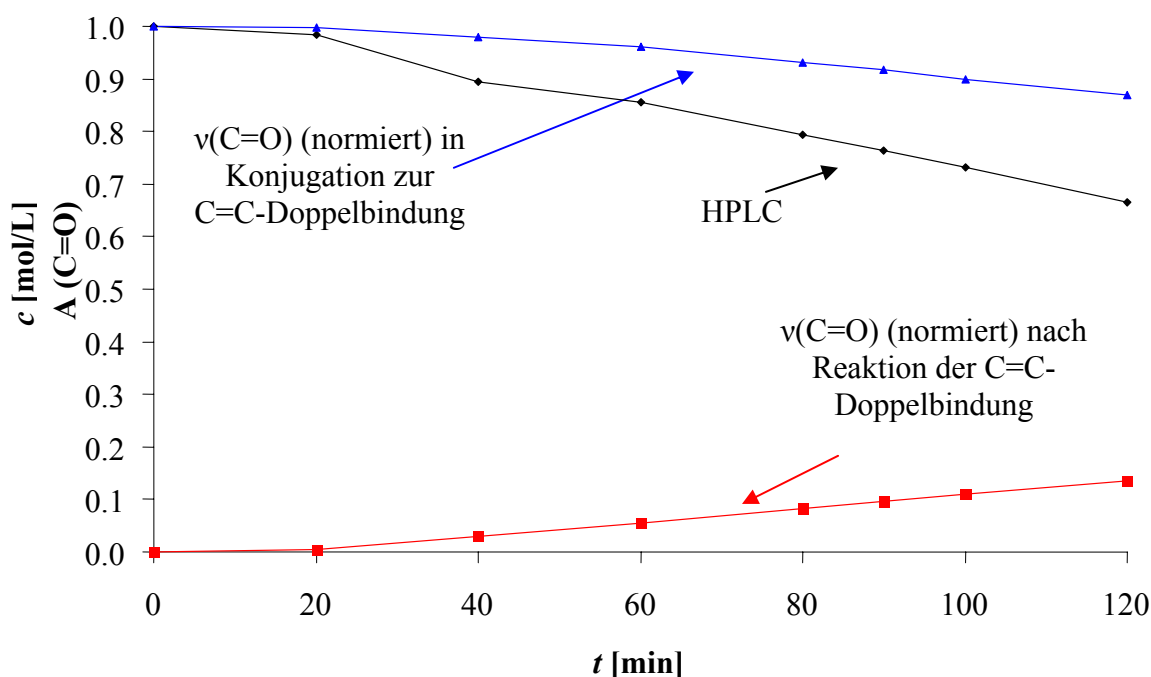


Abb.: 5.28: Konzentration- bzw. Fläche der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande gegen die Zeit (schwarz: HPLC-Referenzwerte der Vernetzerkonzentration, blau = $\nu(\text{C}=\text{O})$ (normiert) in Konjugation zur $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung $\nu(\text{C}=\text{O})$ (normiert) nach Reaktion der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung)

Eine Fortsetzung dieser Arbeit war im Rahmen der vorliegenden Dissertation aus zeitlichen Gründen nicht mehr möglich.

5.3.3.1 PLS-Modellierung der Methacrylsäure und des Ethylenglykoldimethacrylates mit der OPUS-Software

In Tab. 5.21 sind die drei besten Ergebnisse der Optimierungsroutine (OPUS-Software) zur Modellierung der Methacrylsäurekonzentration aufgelistet. In Tab. 5.22 sind die durch Datenbereichvariation verbesserten Modelle aufgezeigt.

Tab. 5.21: Ergebnisse der Optimierungsroutine zur Bestimmung der Methacrylsäurekonzentrationen auf Basis der MIR/ATR-Spektroskopie

Nr.	Datenvorbehandlung	RMSEP [mol/L]	R ² [%]	Faktor	Datenbereich [cm ⁻¹]
1	Offsetkorrektur	0.0063	99.83	10	940 – 1280 1620 – 3660
2	Min-Max-Normierung	0.0055	99.87	7	940 – 1280 1620 – 3660
3	Vektornormierung	0.0077	99.75	6	940 – 1620 1960 – 2300 2640 – 2980 3320 – 4000

Tab. 5.22: Optimierung der Modellparameter und die damit erzielten Daten

Nr.	Datenvor- behandlung	Verbesserungs- parameter	RMSEP [mol/L]	R^2 [%]	Faktor	Datenbereich [cm ⁻¹]
1	Offsetkorrektur	Datenbereich	0.0080	99.73	7	790 – 1800 2750 – 3200
2	Min-Max- Normierung	Datenbereich	0.0080	99.73	6	790 – 1800 2750 – 3200
3	Vektornormierung	Datenbereich	0.0094	99.63	6	790 – 1800 2750 – 3200

Bei den Modellen Nr. 1 & 2 hat die Variation des Datenbereiches eine Erniedrigung der Faktorenzahl zur Folge. Das Modell Nr. 3 konnte durch Variation des Datenbereiches nicht verbessert werden. In Abb. 5.29 ist der Actual vs. Predicted Plot und in Abb. 5.30 der R^2 bzw. RMSEP vs. Faktor-Plot für das PLS-Modell mit der Vektor-Normierung dargestellt. Der 6. Faktor stellt das Maximum der Varianz dar. Die größte Änderung findet vom 1. auf den 2. Faktor statt. Eine Validierung mit einer kleineren Faktorenzahl verschlechtert die Vorhersagewerte. In Tab. 5.23 sind die vorhergesagten Werte, die von der Referenzanalytik gemessenen Werte und die absoluten Differenzen aufgelistet. Die Vorhersage der Testproben liefert eine mittlere Abweichung zwischen vorhergesagten und den mit der Referenzanalytik ermittelten Werten von max. 1%. Somit ist die MIR/ATR-Spektroskopie zur Bestimmung der Methacrylsäurekonzentration (OPUS-Software) mit einem Fehler von ca. 1% behaftet.

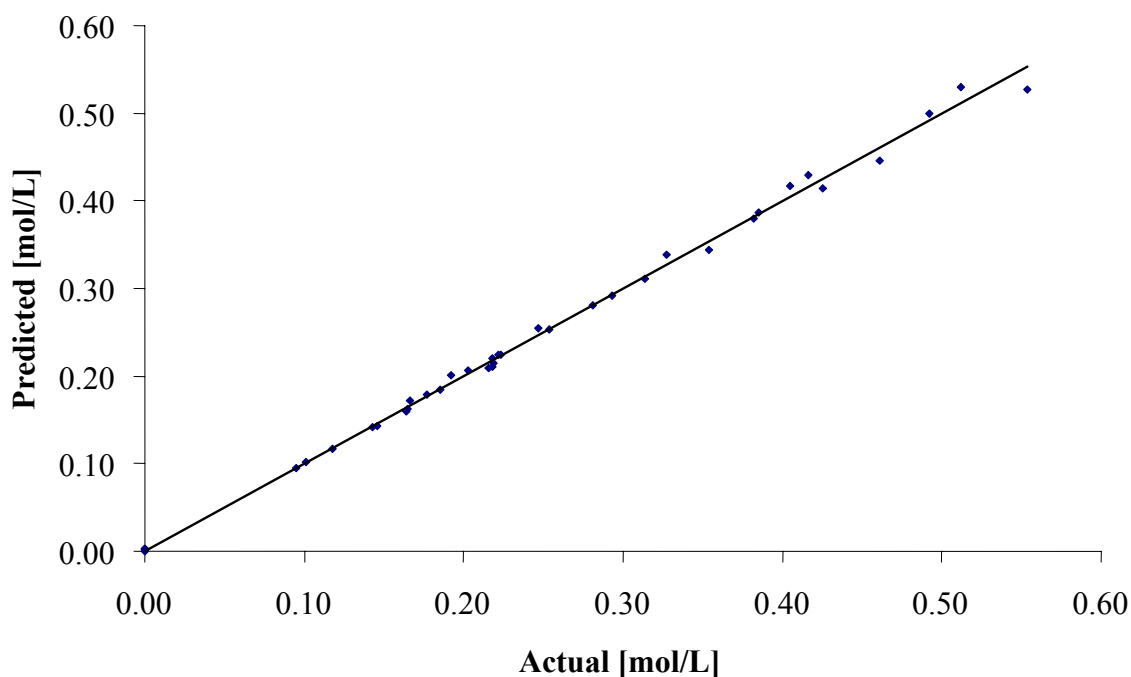
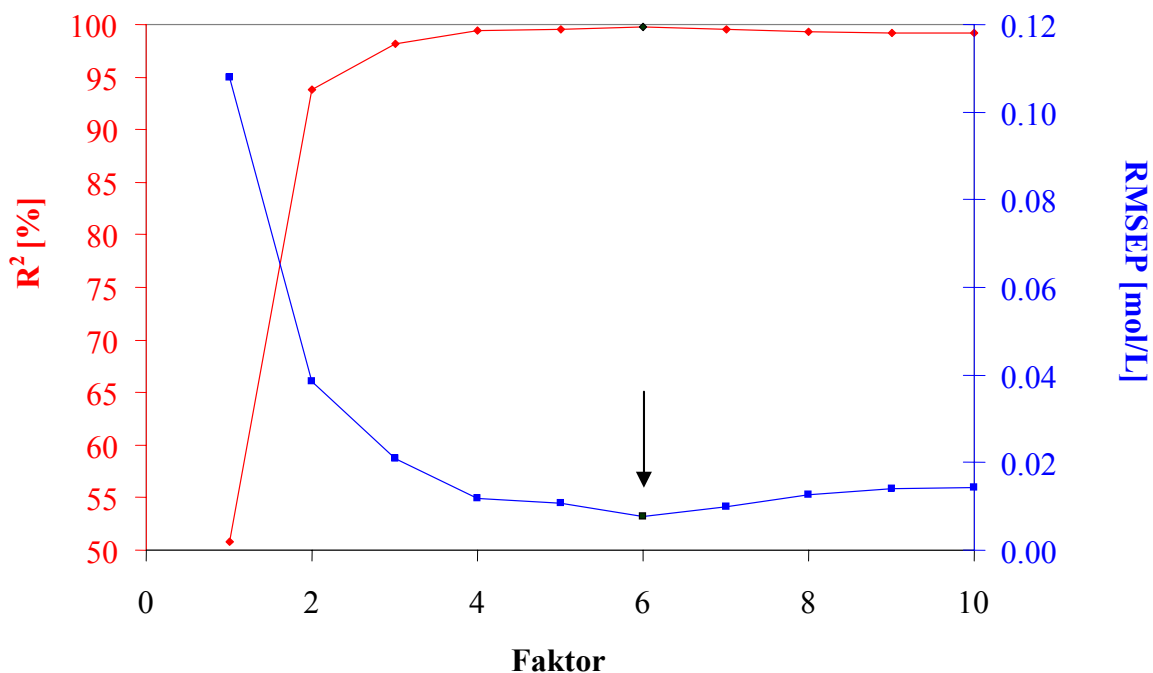


Abb. 5.29: Actual vs. Predicted für das PLS-Modell mit der Vektornormierung

Abb. 5.30: R^2 /RMSEP vs. Faktor für das PLS-Modell mit der Vektornormierung

Tab. 5.23: Vorhersage der Methacrylsäurekonzentrationen gegen HPLC-Referenzwerte für das PLS-Modell mit der Vektornormierung

Nr.	c_M , Vorhersage [mol/L]	c_M , HPLC [mol/L]	Abs. Differenz [mol/L]	Abs. Differenz [%]
1	0.251	0.247	0.004	1.60
2	0.224	0.223	0.001	0.27
3	0.142	0.143	0.001	0.55
4	0.417	0.425	0.008	1.93
5	0.311	0.314	0.003	0.89
6	0.095	0.095	0.000	0.01

Die drei besten Ergebnisse der Optimierungsroutine (OPUS-Software) zur Modellierung der Ethylenglykoldimethacrylatkonzentration und die verbesserten PLS-Modelle sind in Tab. 5.24 bzw. 5.25 aufgelistet.

Tab. 5.24: Ergebnisse der Optimierungsroutine zur Bestimmung der Ethylenglykoldimethacrylatkonzentrationen auf Basis der MIR/ATR-Spektroskopie

Nr.	Datenvorbehandlung	RMSEP [mol/L]	R^2 [%]	Faktor	Datenbereich $[cm^{-1}]$
1	Min-Max-Normierung	0.00178	99.99	5	940 – 1620
2	Offsetkorrektur	0.00179	99.99	5	940 – 1620
3	keine Datenvorbehandlung	0.00190	99.99	7	940 – 1620 2300 – 2640 2980 – 3320

Tab. 5.25: Optimierung der Modellparameter und die damit erzielten Daten

Nr.	Datenvor- behandlung	Verbesserungs- parameter	RMSEP [mol/L]	R ² [%]	Faktor	Datenbereich [cm ⁻¹]
1	Min-Max- Normierung	Datenbereich	0.00190	99.99	4	790 – 1800 2750 – 3200
2	Offsetkorrektur	Datenbereich	0.00239	99.99	4	790 – 1800 2750 – 3200
3	keine Datenvorbehandlung	Datenbereich	0.00223	99.99	5	790 – 1800 2750 – 3200

Bei allen Modellen wird durch Variation des Datenbereiches eine Verbesserung der Faktorenzahl erzielt. Die Validationen der von der Software eigenständig berechneten Modelle sind jedoch besser als die Validationen der vom Operator verbesserten Modelle. Die Variation des Datenbereiches hat also in diesem Fall eine Verschlechterung der Vorhersagewerte zur Folge. Für dieses Ergebnis kann keine Erklärung gegeben werden, da die OPUS-Software den m. E. wichtigen Wellenzahlbereich von 1620 – 1800 cm⁻¹ nicht in die Modellierung miteinbezogen hat, in welchem die für die Umsetzung charakteristischen $\nu(\text{C}=\text{C})$ - und $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Valenzschwingungen liegen. Der Actual vs. Predicted Plot, die R^2 bzw. RMSEP vs. Faktor-Auftragungen sowie die vorhergesagten Werte, die von der Referenzanalytik gemessenen Werte und die absoluten Differenzen sind für das PLS-Modell mit der Offsetkorrektur in Abb. 5.31 und Abb. 5.32 bzw. Tab. 5.26 dargestellt. Zwischen dem 1. und 2. Faktor ist der Anstieg der Varianz maximal und erreicht beim 5. Faktor ein Maximum. Die Vorhersage der Testproben liefert eine mittlere Abweichung zwischen vorhergesagten und den mit der Referenzanalytik ermittelten Werten von max. 1%.

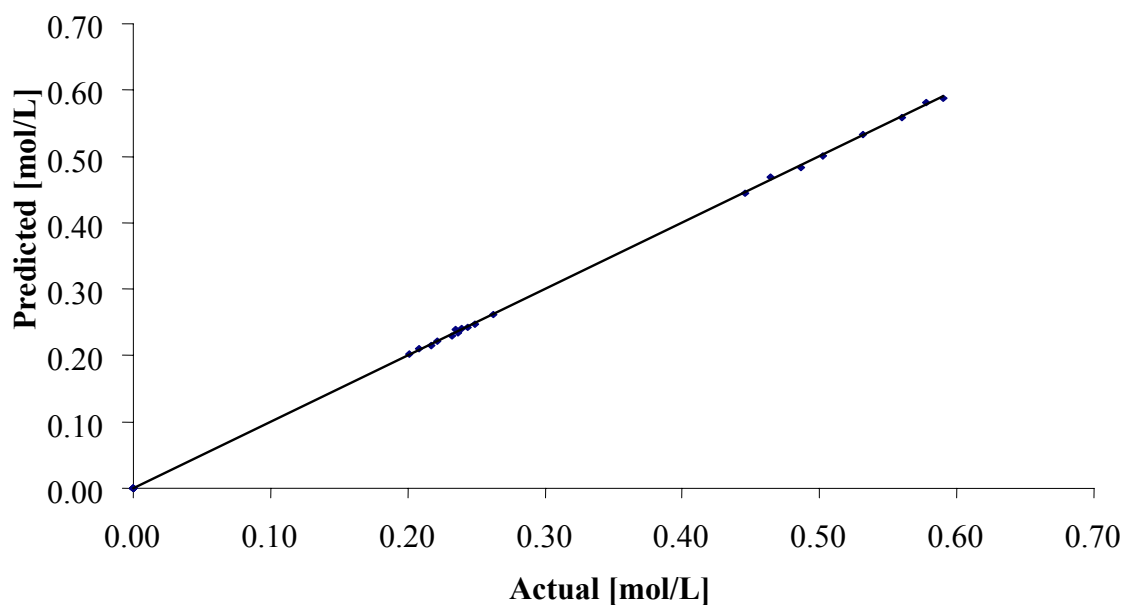
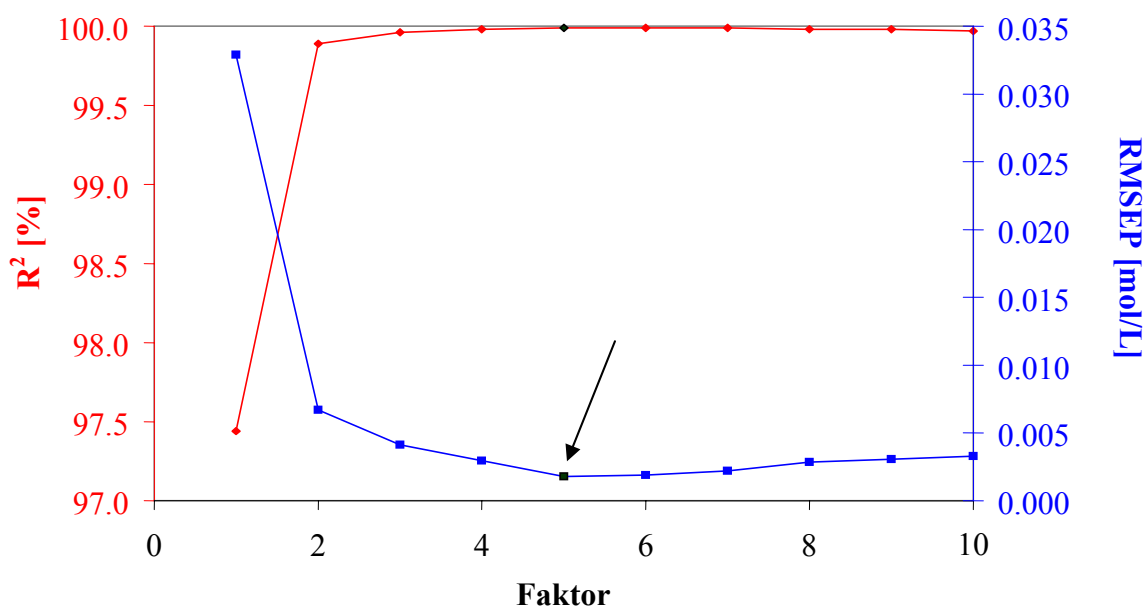


Abb. 5.31: Actual vs. Predicted für das PLS-Modell mit der Offsetkorrektur

Abb. 5.32 R^2 /RMSEP vs. Faktor für das PLS-Modell mit der Offsetkorrektur

Tab. 5. 26: Vorhersage der Vernetzerkonzentrationen gegen HPLC-Referenzwerte für das PLS-Modell mit der Offsetkorrektur

Nr.	c_C , Vorhersage [mol/L]	c_C , HPLC [mol/L]	Abs. Differenz [mol/L]	Abs. Differenz [%]
1	0.262	0.262	0.000	0.08
2	0.238	0.234	0.004	1.61
3	0.201	0.201	0.000	0.18
4	0.580	0.578	0.002	0.36
5	0.560	0.560	0.001	0.12
6	0.533	0.532	0.001	0.20

5.3.3.2 PLS-Modellierung der Methacrylsäure und des Ethylenglykoldimethacrylates mit der Unscrambler®-Software

Bei der PLS-Modellierung mit der Unscrambler®-Software wird aufgrund der besseren Validierungsergebnisse mit der OPUS-Software nur der von der Software ausgewählte Wellenzahlbereich unter Erweiterung des Datenbereiches von 1620 – 1800 cm^{-1} , verwendet. Die drei besten PLS-Modelle zur Bestimmung der Methacrylsäurekonzentration sind in Tab. 5.27 und die drei besten PLS-Modelle zur Bestimmung der Ethylenglykoldimethacrylatkonzentration in Tab. 5.28 aufgelistet.

Tab. 5.27: Ergebnisse der PLS-Modellbildung zur Bestimmung der Methacrylsäurekonzentration auf Basis der MIR/ATR-Spektroskopie

Nr.	Datenvorbehandlung	RMSEP [mol/L]	R ² [%]	Faktor	Datenbereich [cm ⁻¹]
1	Range-Normalization	0.0112	99.74	3	790 – 1800 2750 – 3200
2	keine Datenvorbehandlung	0.0160	99.46	3	790 – 1800 2750 – 3200
3	1. Ableitung	0.0205	99.12	2	790 – 1800 2750 – 3200

Tab. 5.28: Ergebnisse der PLS-Modellbildung zur Bestimmung der Ethylenglykoldimethacrylatkonzentration auf Basis der MIR/ATR-Spektroskopie

Nr.	Datenvorbehandlung	RMSEP [mol/L]	R ² [%]	Faktor	Datenbereich [cm ⁻¹]
1	Range-Normalization	0.0077	99.93	2	940 – 1800
2	keine Datenvorbehandlung	0.0086	99.91	2	940 – 1800
3	1. Ableitung	0.0146	99.75	1	940 – 1800

Durch Entfernen von Ausreißern und Durchführung des Uncertainty-Tests konnten die drei aufgeführten PLS-Modelle zur Bestimmung der Methacrylsäurekonzentration verbessert werden. In Tab. 5.29 sind die Verbesserungsparameter und die damit erzielten Daten im Vergleich zu Tab. 5.27 und in Tab. 5.30 die Verbesserungsparameter und die damit erzielten Daten im Vergleich zu Tab. 5.28 aufgeführt.

Tab. 5.29: Optimierung der Modellparameter (Methacrylsäure) und die damit erzielten Daten

Nr.	Datenvorbehandlung	Verbesserungsparameter	RMSEP [mol/L]	R ² [%]	Faktor
1	Range-Normalization	1 Ausreißer (33) Uncertainty Test	0.0087	99.82	3
2	keine Datenvorbehandlung	1 Ausreißer (33) Uncertainty Test	0.0139	99.56	3
3	1. Ableitung	1 Ausreißer (33) Uncertainty Test	0.0165	99.37	2

Tab. 5.30: Optimierung der Modellparameter (Ethylenglykoldimethacrylat) und die damit erzielten Daten

Nr.	Datenvorbehandlung	Verbesserungsparameter	RMSEP [mol/L]	R ² [%]	Faktor
1	Range-Normalization	Uncertainty Test	0.0072	99.93	2
2	keine Datenvorbehandlung	Uncertainty Test	0.0081	99.92	2
3	1. Ableitung	Uncertainty Test	0.0145	99.75	1

Bei allen PLS-Modellen zur Bestimmung der Methacrylsäure ergibt die Entfernung des Ausreißers und die Anwendung des Uncertainty-Tests eine Verbesserung der Modellparameter und der Validation. Die Modellparameter zur Bestimmung der Vernetzerkonzentration konnten durch die Variation des Datenbereiches nicht verbessert werden. Auch die Ergebnisse der Validation sind bei den von der Software berechneten Modellen besser als die durch den Operator verbesserten Modelle. Das beste PLS-Modell Nr. 1 zur Bestimmung der Methacrylsäure liefert einen mittleren Vorhersagefehler von ca. 2%. Für die Bestimmung der Ethylenglykoldimethacrylatkonzentration wurde für das beste Modell Nr. 1 ein mittlerer Vorhersagefehler von ca. 3% gefunden. Die Actual vs. Predicted-Plots (Abb. 5.33 u. 5.35), die R^2 bzw. RMSEP vs. Faktor-Plots (Abb. 5.34 u. 5.36) sowie die vorhergesagten Werte, die von der Referenzanalytik ermittelten Werte und die absoluten Differenzen sind in den Tabellen 5.31 und 5.32 für die PLS-Modelle mit der Range-Normierung zur Bestimmung der Methacrylsäure- bzw. Vernetzerkonzentration dargestellt bzw. aufgelistet. Die größte Varianz wird jeweils mit dem 1. Faktor erklärt.

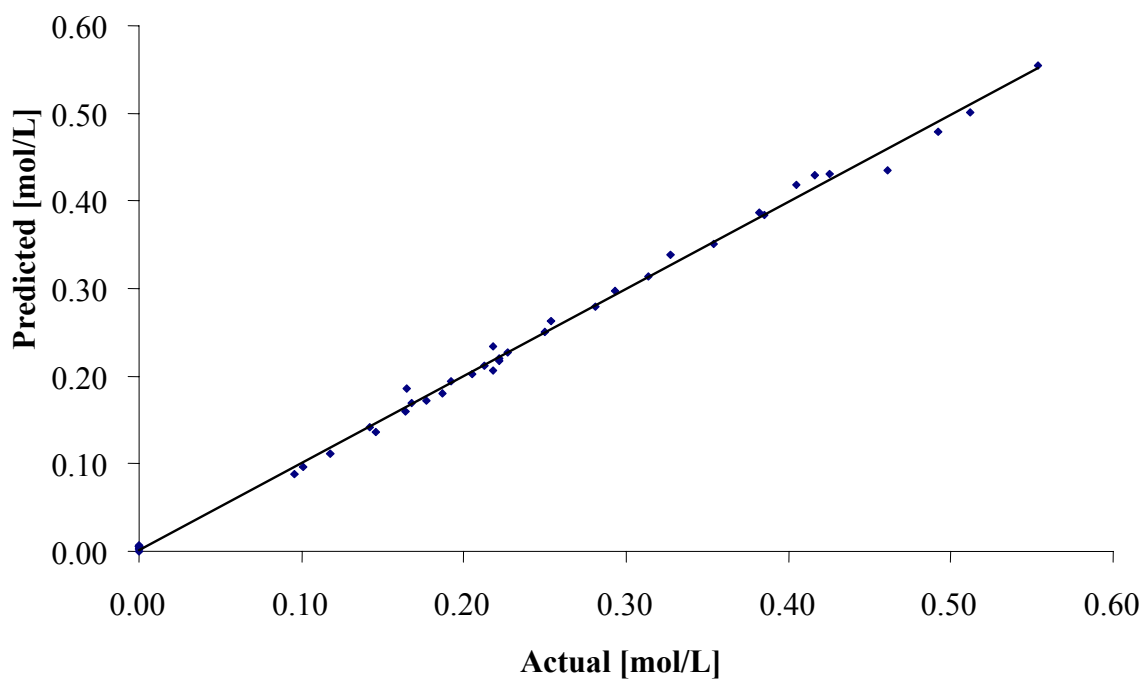
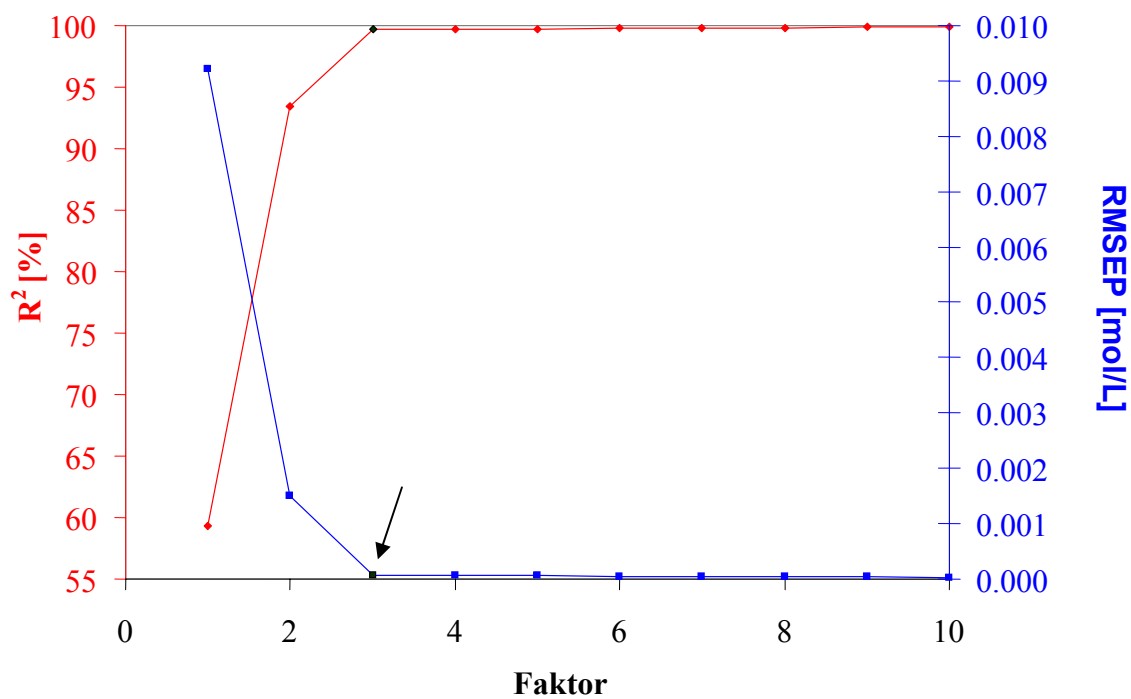


Abb. 5.33: Actual vs. Predicted für das PLS-Modell mit der Range-Normalization (Methacrylsäure)



5.34: R^2 /RMSEP vs. Faktor für das PLS-Modell mit der Range-Normalization (Methacrylsäure)

Tab. 5.31: Vorhersage der Methacrylsäurekonzentrationen gegen HPLC-Referenzwerte für das PLS-Modell mit der Range-Normalization

Nr.	c_M , Vorhersage [mol/L]	c_M , HPLC [mol/L]	Abs. Differenz [mol/L]	Abs. Differenz [%]
1	0.251	0.247	0.004	1.62
2	0.227	0.223	0.004	1.79
3	0.141	0.143	0.002	1.40
4	0.430	0.425	0.005	1.18
5	0.314	0.314	0.000	0.00
6	0.089	0.095	0.006	5.87

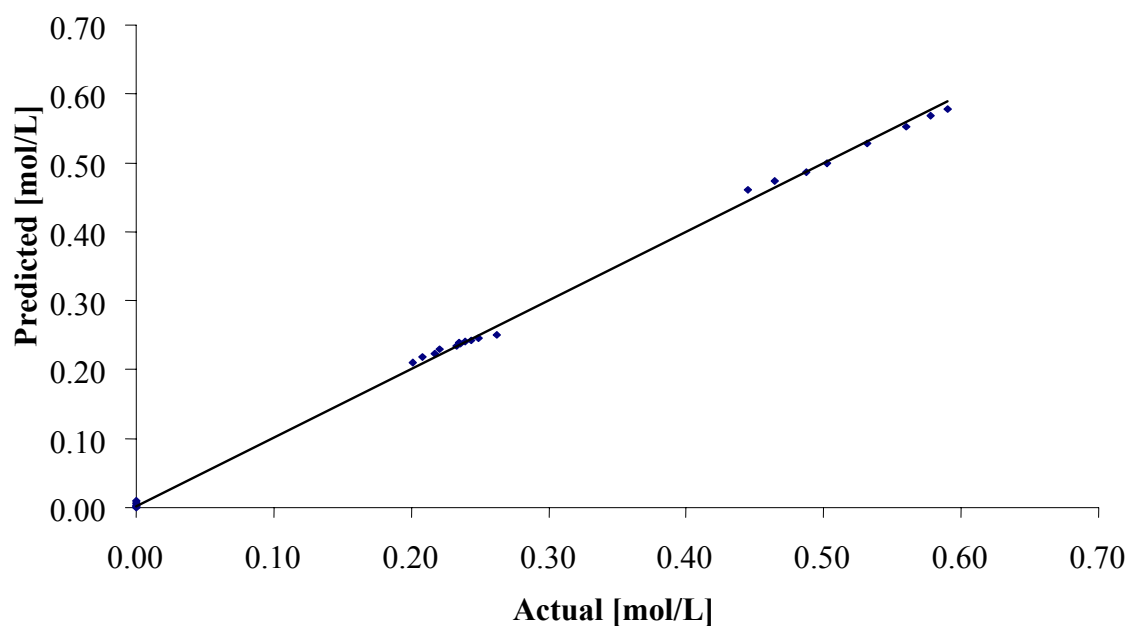


Abb. 5.35: Actual vs. Predicted für das PLS-Modell mit der Range-Normalization (Vernetzer)

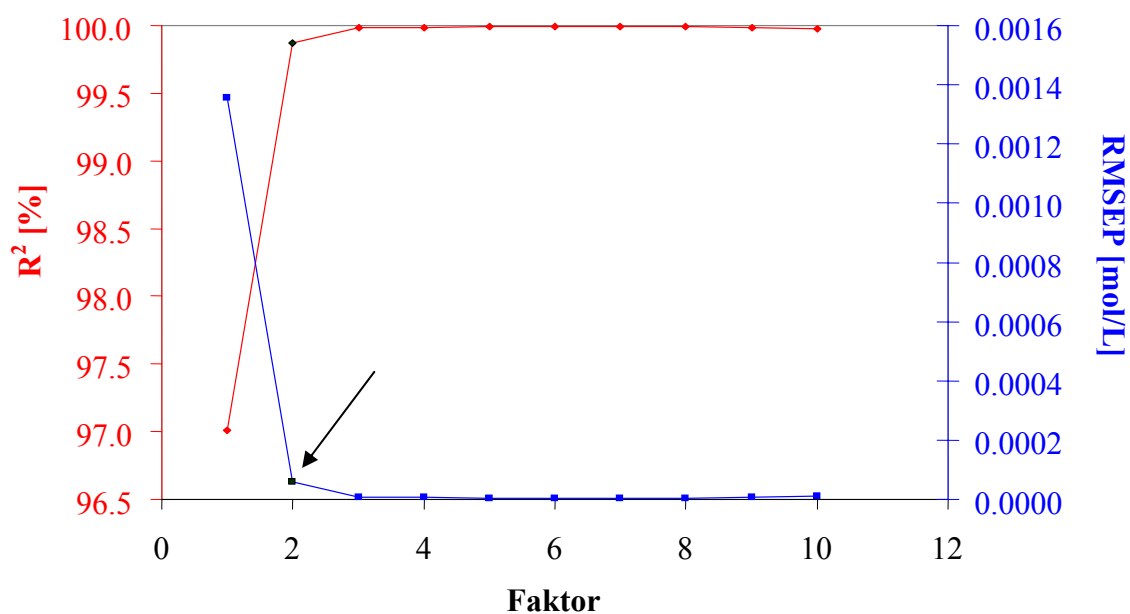


Abb. 5.36: R^2 /RMSEP vs. Faktor für das PLS-Modell mit der Range-Normalization (Vernetzer)

Tab. 5.32: Vorhersage der Vernetzerkonzentrationen gegen HPLC-Referenzwerte für das PLS-Modell mit der Range-Normalization

Nr.	c_C, Vorhersage [mol/L]	c_C, HPLC [mol/L]	Abs. Differenz [mol/L]	Abs. Differenz [%]
1	0.253	0.262	0.009	3.46
2	0.240	0.234	0.006	2.35
3	0.210	0.201	0.009	4.55
4	0.572	0.578	0.006	0.99
5	0.554	0.560	0.006	1.14
6	0.529	0.532	0.003	0.55

5.3.4 PLS-Modellierung der Methacrylsäure und des Ethylenglykoldimethacrylates auf Basis der NIR-Spektroskopie

Die Kalibration der Methacrylsäure und des Ethylenglykoldimethacrylates wurden mit den gleichen Spektren der Polymerisationen vorgenommen wie die Modellierung auf Basis der MIR/ATR-Spektroskopie (Methacrylsäure: 13, 19, 20 und 21 Block B; Ethylenglykoldimethacrylat: 19, 20 und 21 Block B). Für die Konzentrationswerte des Ethylenglykoldimethacrylates wurden die in Kap. 5.3.3 ermittelten Daten verwendet. In Abb. 5.37 sind die NIR-Spektren einer reinen Vernetzerpolymerisation im Bereich von $4500 - 9000 \text{ cm}^{-1}$ dargestellt. Auf die Darstellung der Spektren einer reinen Methacrylsäurepolymerisation wird an dieser Stelle verzichtet, da sich die Spektren nicht signifikant voneinander unterscheiden. Es sind keine charakteristischen Banden zu erkennen, die nur dem Vernetzer oder nur der Methacrylsäure zuzuordnen sind. Ein wichtiges Merkmal zur Verfolgung der Abnahme von Methacrylsäure/Vernetzer stellt der 1. Oberton der $\nu(\text{H-C}=\text{C})$ bei 6150 cm^{-1} dar. Während der Polymerisation nimmt die Konzentration der C=C-Doppelbindungen ab und somit sinkt auch die Intensität der $\nu(\text{H-C}=\text{C})$ -Absorptionsbande.

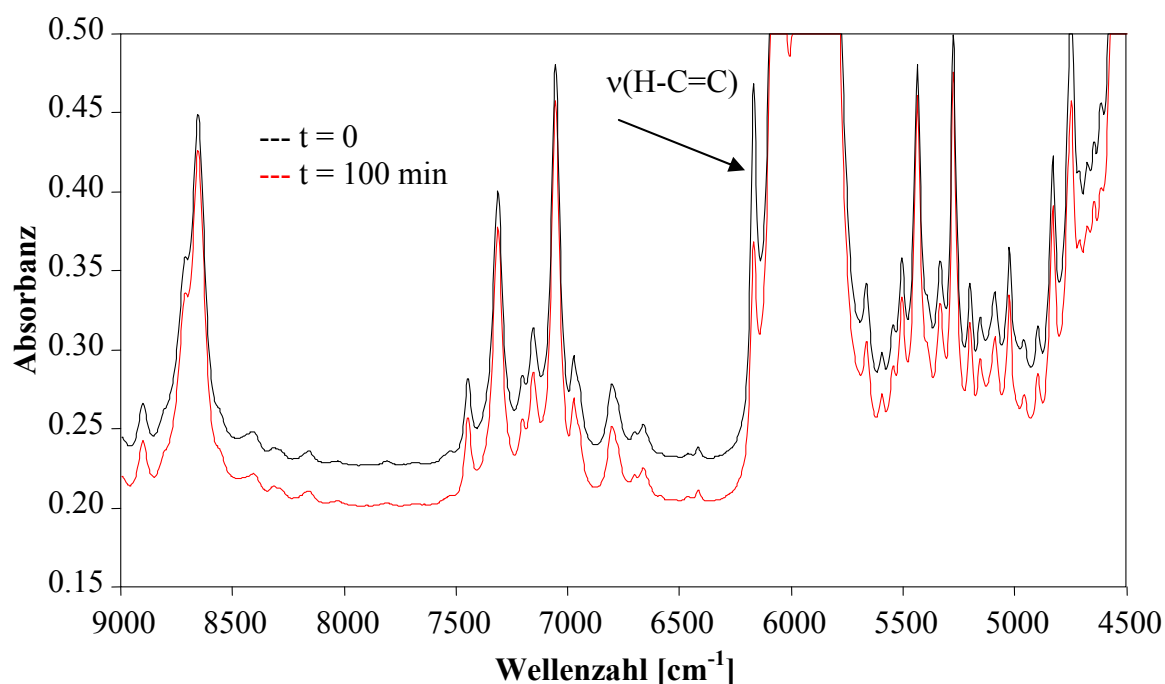


Abb.: 5.37: NIR-Spektren einer Vernetzerpolymerisation $t = 0$ (schwarz) und $t = 100 \text{ min}$ (rot)

5.3.4.1 PLS-Modellierung der Methacrylsäure und des Ethylenglykoldimethacrylates mit der OPUS-Software

Die drei besten Ergebnisse der Optimierungsroutine (OPUS-Software) zur Modellierung der Methacrylsäurekonzentration sind in Tab. 5.33 und die verbesserten PLS-Modelle in Tab. 5.34 aufgelistet.

Tab. 5.33: Ergebnisse der Optimierungsroutine zur Bestimmung der Methacrylsäurekonzentrationen auf Basis der NIR-Spektroskopie

Nr.	Datenvorbehandlung	RMSEP [mol/L]	R ² [%]	Faktor	Datenbereich [cm ⁻¹]
1	1. Ableitung + Vektornormierung	0.0103	99.55	8	6100 – 7500
2	Vektornormierung	0.0106	99.53	10	6100 – 7500
3	1. Ableitung	0.0111	99.48	9	4600 – 5450 6100 – 7500

Tab. 5.34: Optimierung der Modellparameter und die damit erzielten Daten

Nr.	Datenvorbehandlung	Verbesserungsparameter	RMSEP [mol/L]	R ² [%]	Faktor	Datenbereich [cm ⁻¹]
1	1. Ableitung + Vektornormierung	2 Ausreißer (21/33)	0.0056	99.86	8	6100 – 7500
2	Vektornormierung	1 Ausreißer (33)	0.0067	99.77	10	6100 – 7500
3	1. Ableitung	Datenbereich 1 Ausreißer (31)	0.0087	99.65	9	4700 – 5600 6100 – 9500

Bei allen Modellen konnten die angegebenen Verbesserungen die Modellparameter etwas steigern. Die Modellparameter von Modell Nr.2 konnten durch Entfernen des Ausreißers (x-Ausreißer) verbessert werden, die Validationsergebnisse haben sich jedoch verschlechtert. In Abb. 5.38 ist der Actual vs. Predicted Plot und in Abb. 5.39 der R² bzw. RMSEP gegen Faktor Plot für das PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Vektornormierung dargestellt. Die zugehörigen vorhergesagten Werte, die von der Referenzanalytik gemessenen Werte und die absoluten Differenzen sind in Tab. 5.35 aufgelistet. Die Vorhersage der Testproben liefert eine mittlere Abweichung zwischen vorhergesagten und den mit der Referenzanalytik ermittelten Werten von ca. 1%. Es wird eine große Anzahl an Faktoren für die PLS-Modellbildung benötigt. Der Grund hierfür ist aus dem Plot nicht ersichtlich, da die Kurve nach dem 5. Faktor fast parallel zur x-Achse verläuft. Eine Validierung mit einer geringeren Anzahl an Faktoren erhöht den Vorhersagefehler um ca. 3%.

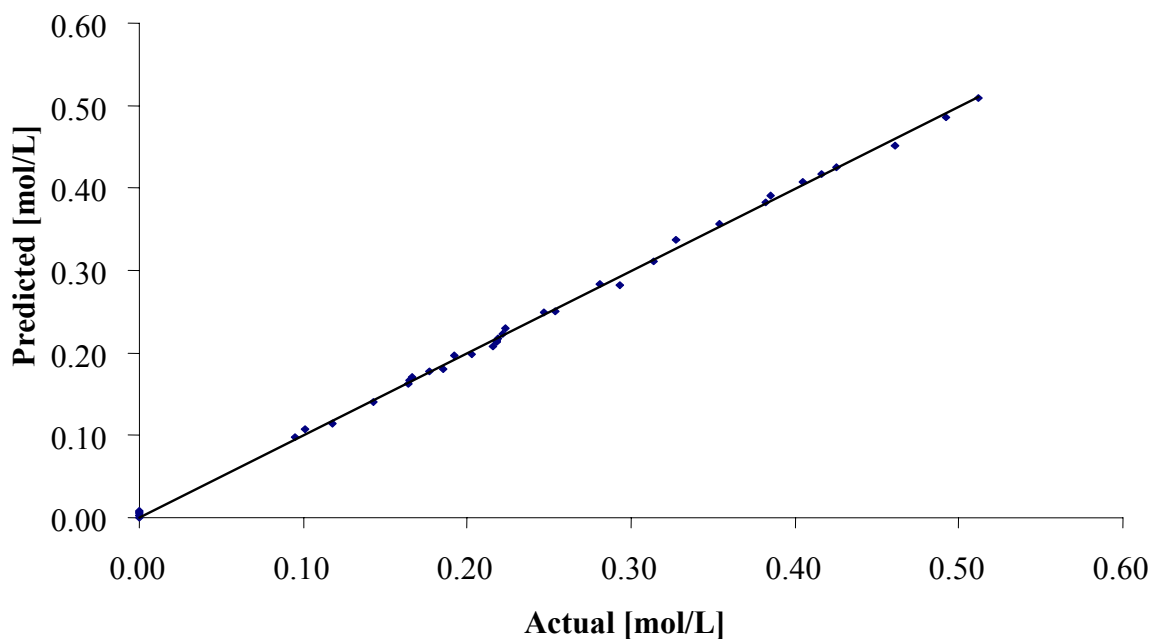


Abb. 5.38: Actual vs Predicted für das PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Vektornormierung

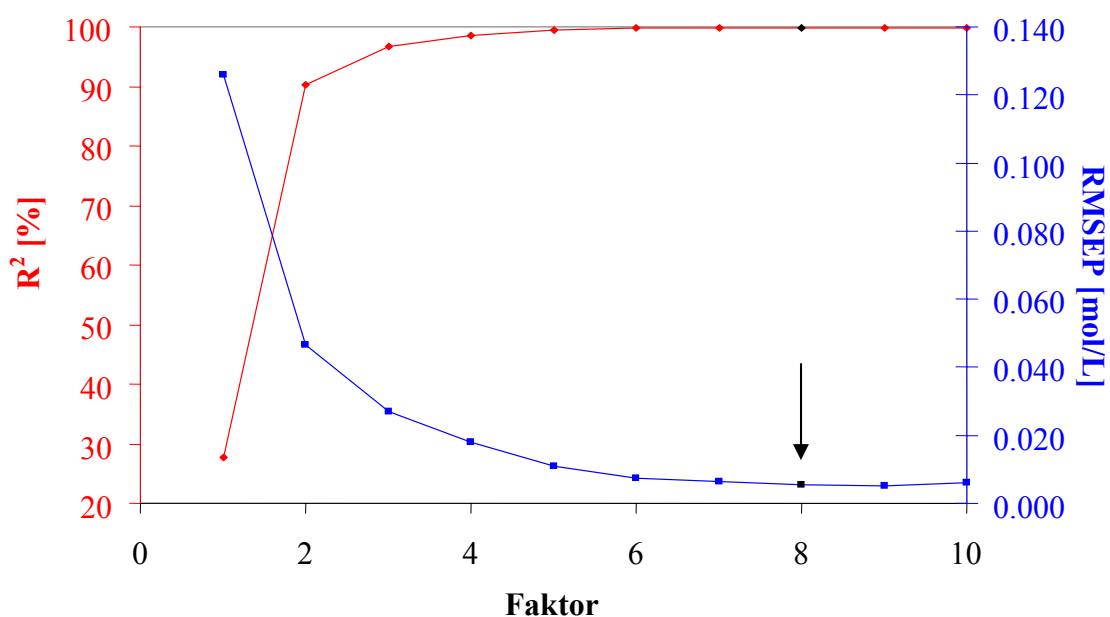


Abb. 5.39: R^2 /RMSEP gegen Faktor für das PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Vektornormierung

Tab. 5.35: Vorhersage der Methacrylsäurekonzentration gegen HPLC-Referenzwerte für das PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Vektornormierung

Nr.	CM, Vorhersage [mol/L]	CM, HPLC [mol/L]	Abs. Differenz [mol/L]	Abs. Differenz [%]
1	0.246	0.247	0.001	0.58
2	0.226	0.223	0.003	1.43
3	0.144	0.143	0.001	0.46
4	0.425	0.425	0.000	0.02
5	0.312	0.314	0.002	0.70
6	0.094	0.095	0.001	1.10

Die drei besten Ergebnisse der Optimierungsroutine (OPUS-Software) zur Modellierung der Ethylenglykoldimethacrylatkonzentration sind in Tab. 5.36 aufgelistet. Durch Variation des Datenbereiches und Ausreißerentfernung wurde versucht, die drei aufgeführten Modelle zu verbessern. Hierbei konnte nur Modell Nr. 2 verbessert werden. Bei Modell Nr. 1 und Nr. 3 führen die Variation des Datenbereiches und/oder die Entfernung von Ausreißern zur Verschlechterung der Modellparameter und der Validation. In Tab. 5.37 sind die Verbesserungsparameter und die damit erzielten Daten für Modell Nr. 2 im Vergleich zu Tab. 5.36 aufgeführt.

Tab. 5.36: Ergebnisse der Optimierungsroutine zur Bestimmung der Ethylenglykoldimethacrylatkonzentrationen auf Basis der NIR-Spektroskopie

Nr.	Datenvorbehandlung	RMSEP [mol/L]	R ² [%]	Faktor	Datenbereich [cm ⁻¹]
1	Vektornormierung	0.0045	99.95	9	4600 – 5450
2	1. Ableitung + Vektornormierung	0.0075	99.87	6	4600 – 5450
3	Min-Max-Normierung	0.0076	99.86	9	4600 – 5450

Tab. 5.37: Variation der Modellparameter und die damit erzielten Daten

Nr.	Datenvorbehandlung	Verbesserungsparameter	RMSEP [mol/L]	R ² [%]	Faktor	Datenbereich [cm ⁻¹]
2	1. Ableitung + Vektornormierung	1 Ausreißer (12)	0.00392	99.96	5	4600 – 5450

Der von der Software detektierte Ausreißer ist ein x-Ausreißer. Der Actual vs. Predicted Plot, der R² bzw. RMSEP vs. Faktor Plot sowie die vorhergesagten Werte, die von der Referenzanalytik gemessenen Werte und die absoluten Differenzen sind für die vorgestellten PLS-Modelle in den Abbildungen 5.40, 5.41 und in Tab. 5.38 dargestellt. Die Vorhersage der Testproben liefert eine mittlere Abweichung zwischen vorhergesagten und den mit der Referenzanalytik ermittelten Werten von ca. 1%.

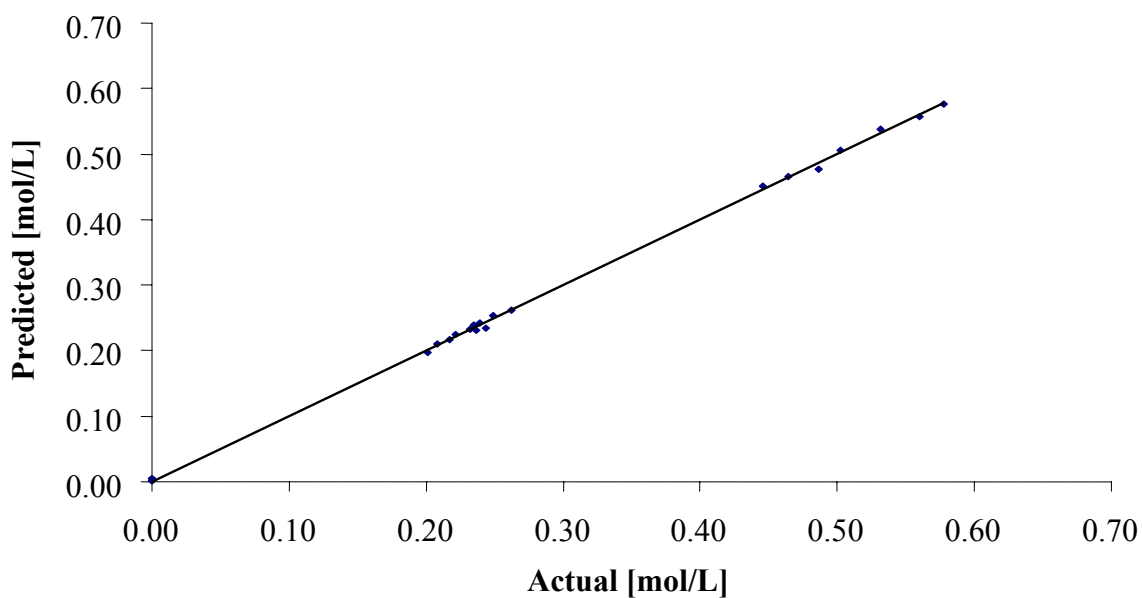


Abb. 5.40: Actual vs Predicted für das PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Vektornormierung

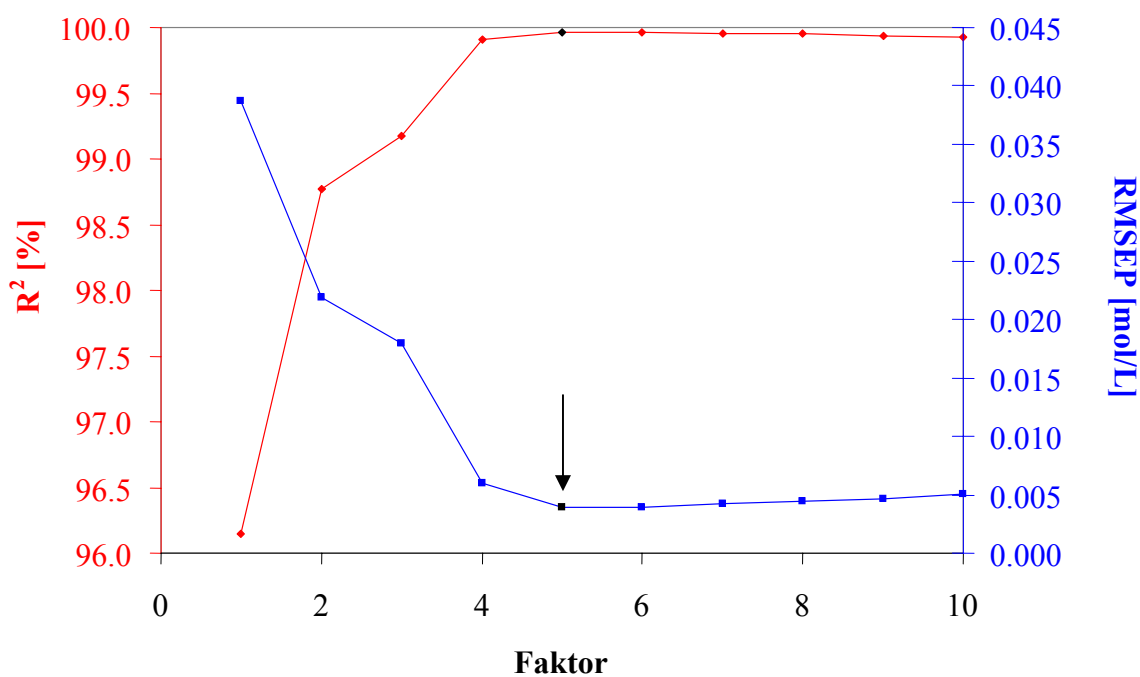


Abb. 5.41: R²/RMSEP gegen Faktor für das PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Vektornormierung

Tab. 5.38: Vorhersage der Vernetzerkonzentration gegen HPLC-Referenzwerte für das PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Vektornormierung

Nr.	c _C , Vorhersage [mol/L]	c _C , HPLC [mol/L]	Abs. Differenz [mol/L]	Abs. Differenz [%]
1	0.262	0.262	0.000	0.11
2	0.239	0.234	0.004	1.79
3	0.198	0.201	0.002	1.24
4	0.577	0.578	0.001	0.19
5	0.558	0.560	0.002	0.44
6	0.537	0.532	0.005	0.99

5.3.4.2 PLS-Modellierung der Methacrylsäure und des Ethylenglykoldimethacrylates mit der Unscrambler®-Software

Bei der PLS-Modellierung für die Methacrylsäurekonzentration mit der Unscrambler®-Software wird der vom Operator ausgewählte Wellenzahlbereich von 4700 – 5600 cm^{-1} und 6100 – 9500 cm^{-1} verwendet. Zur Modellierung der Ethylenglykoldimethacrylatkonzentration wird aufgrund der besseren Validationsergebnisse der von der OPUS-Software ausgewählte Datenbereich von 4600 – 5450 cm^{-1} und 6100 – 6198 cm^{-1} verwendet. Die drei besten PLS-Modelle zur Bestimmung der Methacrylsäurekonzentration sind in Tab. 5.39 und die drei besten PLS-Modelle zur Bestimmung der Ethylenglykoldimethacrylatkonzentration in Tab. 5.40 aufgelistet.

Tab. 5.39: Ergebnisse der PLS-Modellbildung zur Bestimmung der Methacrylsäurekonzentration auf Basis der NIR-Spektroskopie

Nr.	Datenvorbehandlung	RMSEP [mol/L]	R ² [%]	Faktor
1	1. Ableitung + Range-Normalization	0.0146	99.56	6
2	1. Ableitung	0.0171	99.40	7
3	keine Datenvorbehandlung	0.0319	97.91	8

Tab. 5.40: Ergebnisse der PLS-Modellbildung zur Bestimmung der Ethylenglykoldimethacrylatkonzentration auf Basis der NIR-Spektroskopie

Nr.	Datenvorbehandlung	RMSEP [mol/L]	R ² [%]	Faktor
1	1. Ableitung + Range-Normalization	0.0217	99.47	5
2	1. Ableitung	0.0315	98.90	4
3	2. Ableitung	0.0285	99.11	4

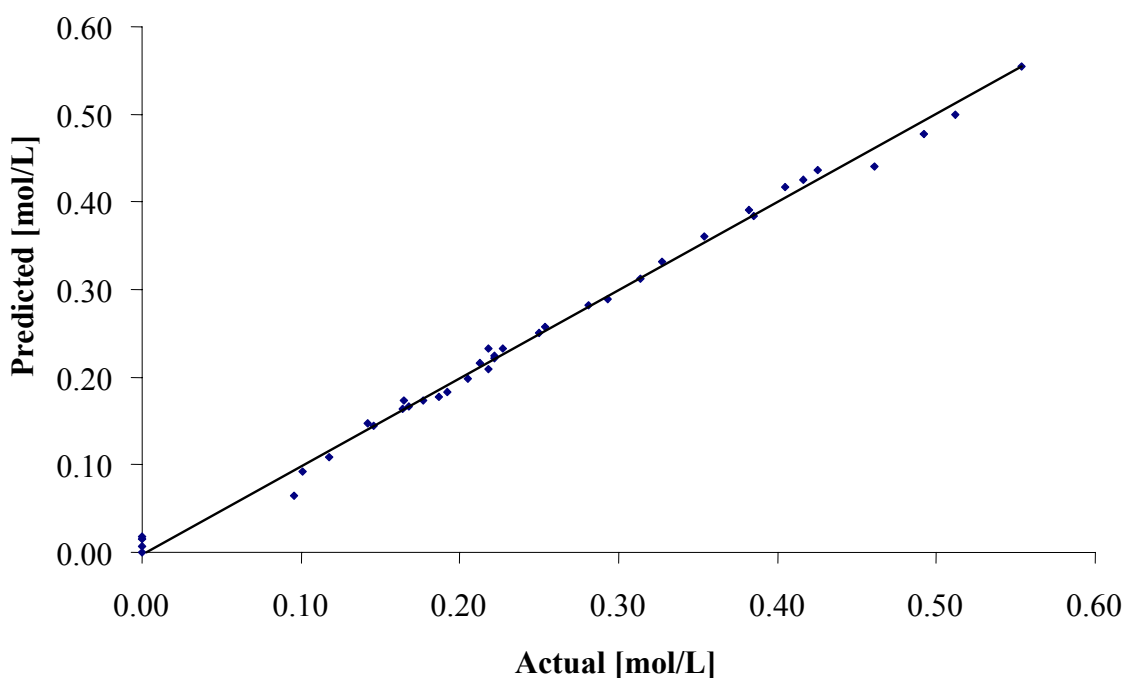
Durch Entfernen von Ausreißern und Durchführung des Uncertainty-Tests konnten die drei aufgeführten PLS-Modelle zur Bestimmung der Methacrylsäurekonzentration verbessert werden. In Tab. 5.41 sind die Verbesserungsparameter und die damit erzielten Daten im Vergleich zu Tab. 5.39 aufgeführt. Die PLS-Modelle zur Bestimmung der Vernetzerkonzentration konnten durch den Uncertainty-Test und/oder Entfernung von Ausreißern nicht verbessert werden. Auch die Ergebnisse der Validation sind bei den von der Software berechneten Modellen (Vernetzer) besser als die durch den Operator verbesserten Modelle. In den Abbildungen 5.42 bzw. 5.43 (Methacrylsäure) und 5.44 bzw. 5.45 (Vernetzer) sind die Actual vs. Predicted- und die R^2 bzw. RMSEP gegen Faktor-Plots dargestellt. In Tab. 5.42 (Methacrylsäure) und Tab. 5.43 (Vernetzer) sind die

vorhergesagten Werte, die von der Referenzanalytik gemessenen Werte und deren absolute Differenzen für die PLS-Modelle aufgelistet.

Tab. 5.41: Optimierung der Modellparameter (Methacrylsäure) und die damit erzielten Daten

Nr.	Datenvorbehandlung	Verbesserungsparameter	RMSEP [mol/L]	R ² [%]	Faktor
1	1. Ableitung + Range-Normalization	1 Ausreißer (33) Uncertainty Test	0.0107	99.74	5
2	1. Ableitung	1 Ausreißer (33) Uncertainty Test	0.0137	99.58	6
3	keine Datenvorbehandlung	2 Ausreißer (24/33) Uncertainty Test	0.0266	98.37	5

Das beste PLS-Modell Nr. 1 zur Bestimmung der Methacrylsäure ist mit einem mittleren Vorhersagefehler von ca. 2% behaftet. Für die Bestimmung der Ethylenglykoldimethacrylatkonzentration wurde für das beste Modell Nr. 1 ein mittlerer Vorhersagefehler von ca. 4% gefunden.



5.42: Actual vs Predicted für das PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Range-Normalization

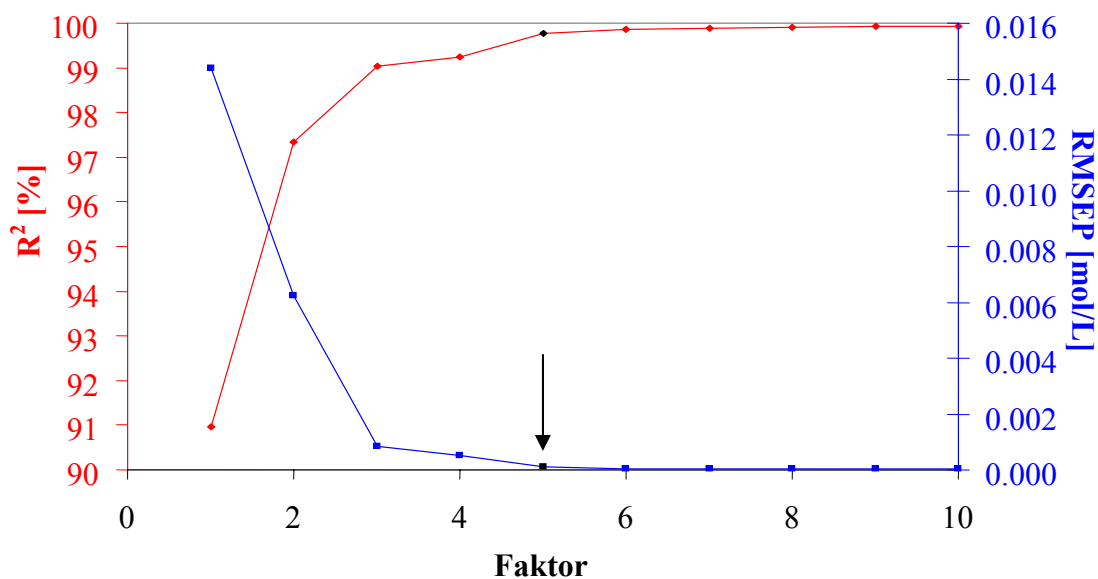


Abb. 5.43: R²/RMSEP gegen Faktor für das PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Range-Normalization

Tab. 5.42: Vorhersage der Methacrylsäurekonzentration gegen HPLC-Referenzwerte für das PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Range Normalization

Nr.	c _M , Vorhersage [mol/L]	c _M , HPLC [mol/L]	Abs. Differenz [mol/L]	Abs. Differenz [%]
1	0.251	0.247	0.004	1.62
2	0.232	0.223	0.009	4.04
3	0.142	0.143	0.001	0.70
4	0.434	0.425	0.009	2.12
5	0.312	0.314	0.002	0.64
6	0.098	0.095	0.003	3.15

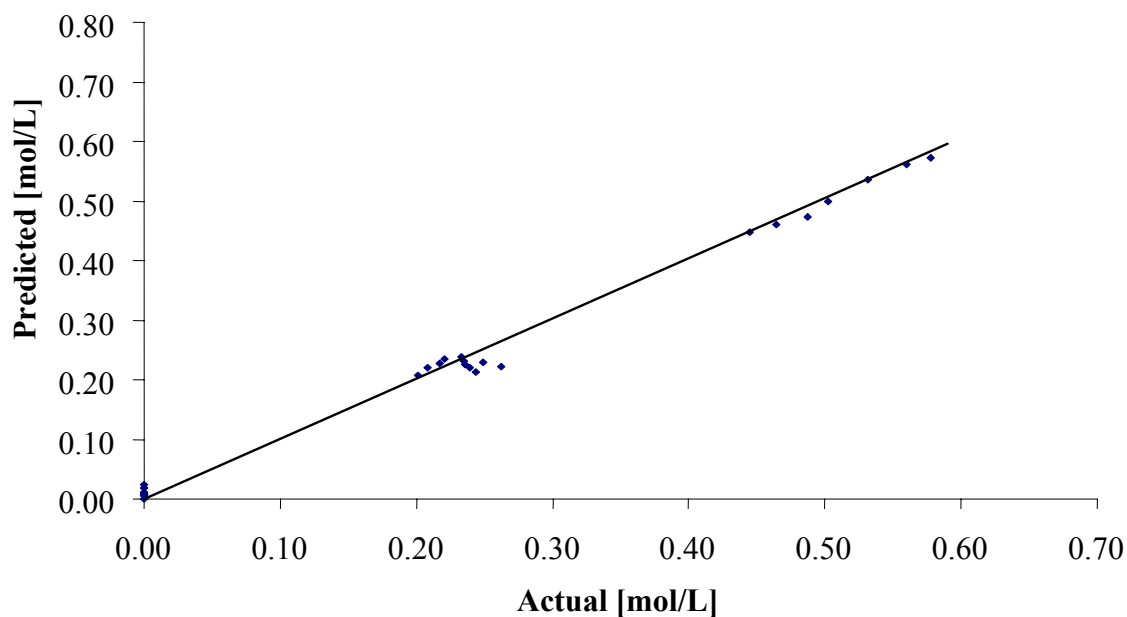


Abb. 5.44: Actual vs Predicted für das PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Range Normalization

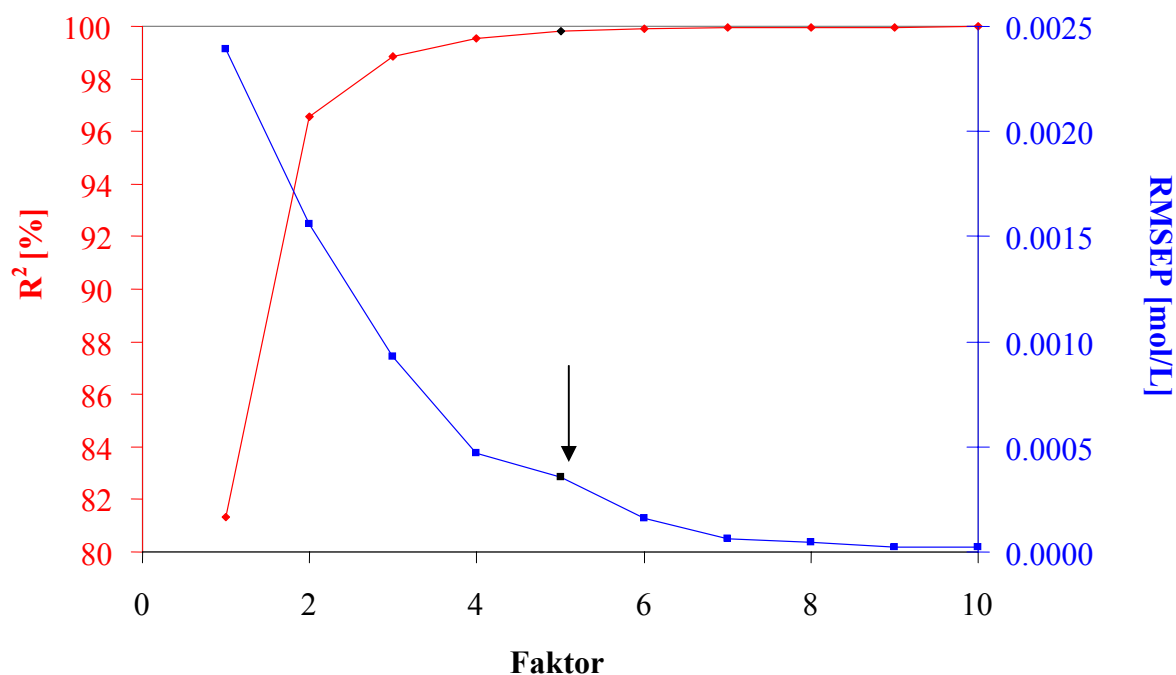


Abb. 5.45: R^2 /RMSEP gegen Faktor für das PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Range Normalization

Tab. 5.43: Vorhersage der Vernetzerkonzentration gegen HPLC-Referenzwerte für das PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Range Normalization

Nr.	c_C , Vorhersage [mol/L]	c_C , HPLC [mol/L]	Abs. Differenz [mol/L]	Abs. Differenz [%]
1	0.227	0.262	0.035	13.38
2	0.232	0.234	0.002	1.06
3	0.211	0.201	0.010	5.04
4	0.574	0.578	0.004	0.64
5	0.561	0.560	0.001	0.11
6	0.535	0.532	0.003	0.58

5.4 Vorhersage der Monomerkonzentration weiterer Polymerisationen

Im Folgenden werden neue, nicht in die PLS-Modellbildung miteinbezogene Polymerisationen mit den vorliegenden PLS-Modellen (OPUS-Software) vorhergesagt und in Konzentrations-Zeit-Diagrammen dargestellt, um zu prüfen, ob eine Konzentrationsabnahme mit der Zeit zu erkennen ist. Es werden hierzu jeweils eine reine Methacrylsäurekonzentration, eine reine Vernetzerkonzentration sowie eine Copolymerisation im Verhältnis Vernetzer:Methacrylsäure von 1:1 vorhergesagt. Für die nachfolgenden Abbildungen markiert das schwarze Kreuz auf der Ordinate die Methacrylsäure- bzw. die Vernetzerkonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$. Zur Bestimmung der Methacrylsäurekonzentrationen werden das durch die grüne Kurve gekennzeichnete PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Vektornormierung auf Basis der NIR-Spektroskopie, das durch die blaue Kurve gekennzeichnete PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Vektornormierung auf Basis der Raman-Spektroskopie sowie das durch die rote Kurve gekennzeichnete PLS-Modell mit der Vektornormierung auf Basis der MIR/ATR-Spektroskopie verwendet. In Abb. 5.46 und Abb. 5.47 sind die Konzentrations-Zeit-Diagramme einer reinen Methacrylsäurepolymerisation (Abb. 5.46) und der Copolymerisation (Abb. 5.47) für Methacrylsäure dargestellt.

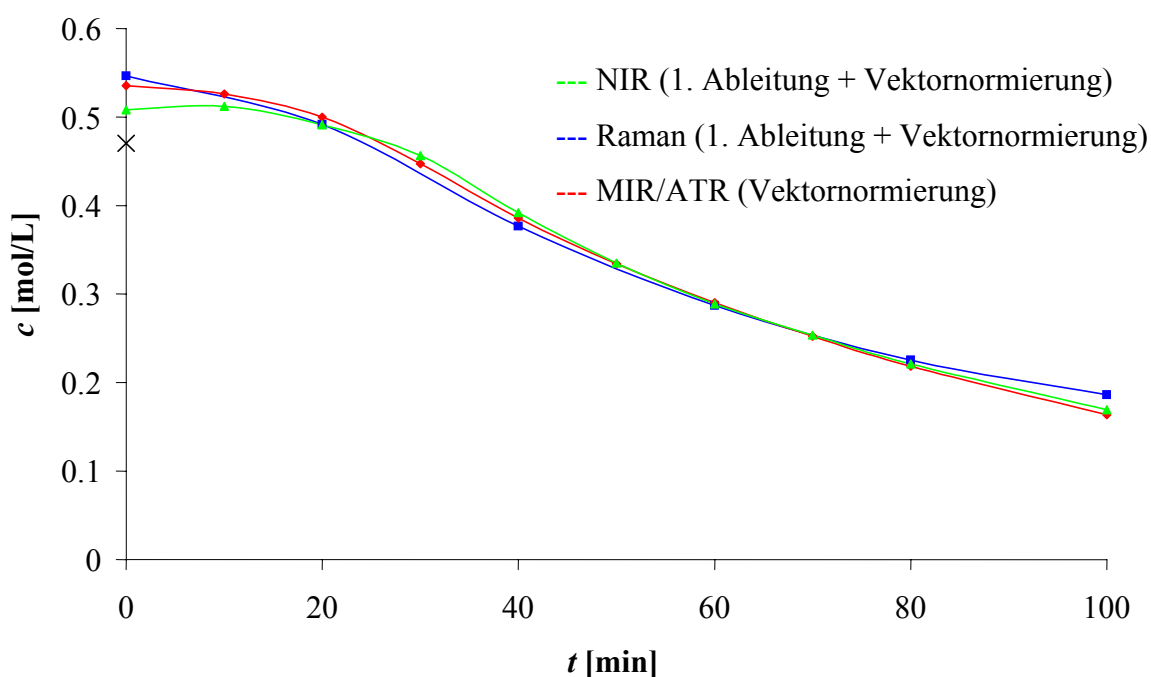


Abb. 5.46: Konzentrations-Zeit-Diagramm der Methacrylsäurekonzentration für eine reine Methacrylsäurepolymerisation hergeleitet aus verschiedenen PLS-Modellen (x: Methacrylsäurekonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$)

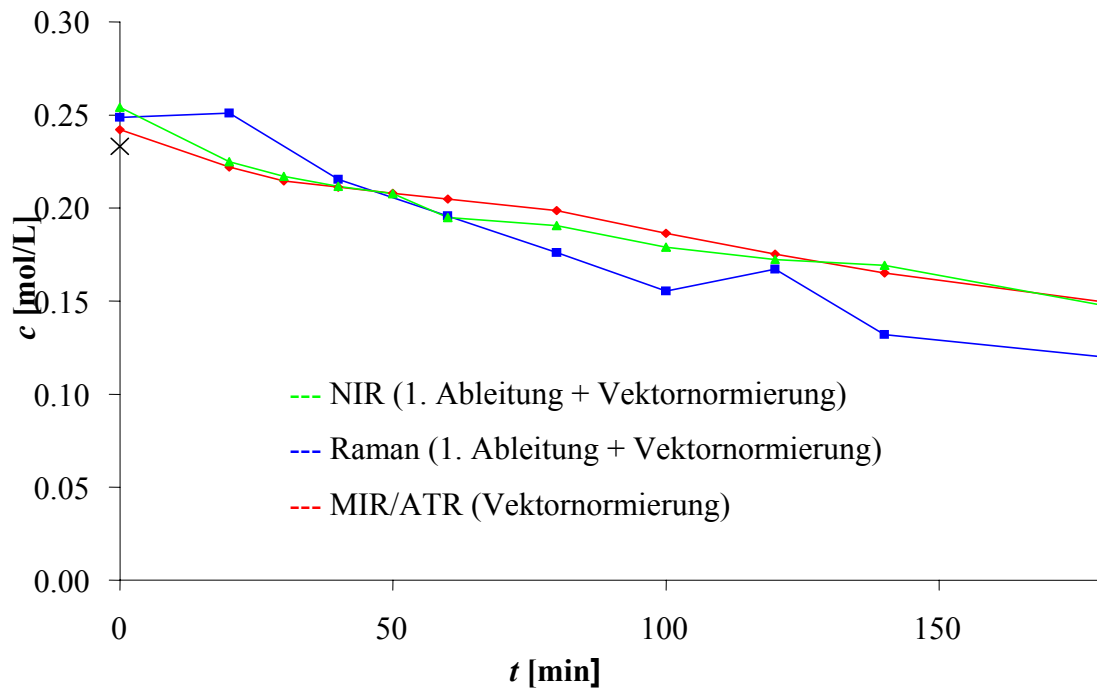


Abb. 5.47: Konzentrations-Zeit-Diagramm der Methacrylsäurekonzentration für eine Copolymerisation [Ethylenglykoldimethacrylat : Methacrylsäure 1:1] hergeleitet aus verschiedenen PLS-Modellen (×: Methacrylsäurekonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$)

Alle erstellten Konzentrations-Zeit-Profile zeigen eine Abnahme der Methacrylsäurekonzentration mit der Zeit. Der Startwert (Zeitpunkt $t = 0$) wird durch alle PLS-Modelle zu hoch vorhergesagt. Der Fehler für die NIR- und MIR/ATR-Spektroskopie liegt nicht mehr in den ermittelten mittleren Validationsfehler. Für die Raman-Spektroskopie liegt der Fehler im Toleranzbereich des Validationsfehlers.

Bei der Vorhersage der Vernetzerkonzentrationen c_C nach Kap. 5.3.2 (S. 76) ist die grüne Kurve durch das PLS-Modell mit der 1. Ableitung + Vektornormierung auf Basis der NIR-Spektroskopie, die blaue Kurve durch das PLS-Modell mit der Min-Max-Normierung auf Basis der Raman-Spektroskopie und die rote Kurve durch das PLS-Modell mit der Offsetkorrektur auf Basis der MIR/ATR-Spektroskopie erstellt worden.

In Abb. 5.48 und Abb. 5.49 sind die Konzentrations-Zeit-Diagramme einer reinen Vernetzerpolymerisation (Abb. 5.48) und einer Copolymerisation (M:C = 1:1) (Abb. 5.49) für Ethylenglykoldimethacrylat dargestellt.

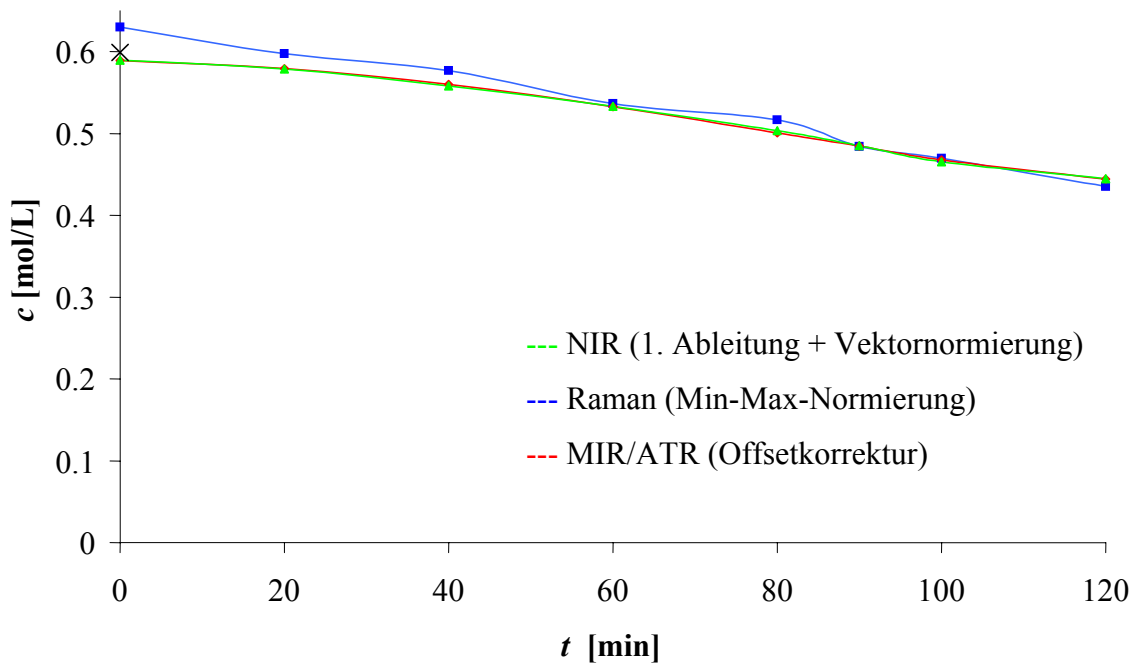


Abb. 5.48: Konzentrations-Zeit-Diagramm der Ethylenglykoldimethacrylatkonzentration für eine reine Ethylenglykoldimethacrylatpolymerisation hergeleitet aus verschiedenen PLS-Modellen (×: Vernetzerkonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$)

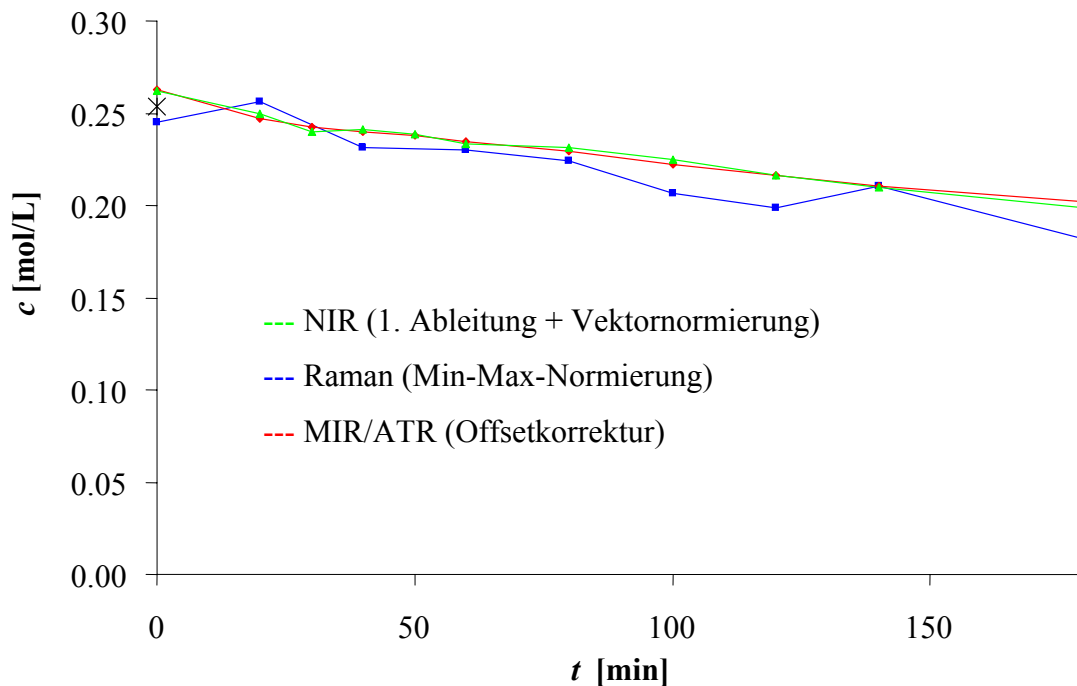


Abb. 5.49: Konzentrations-Zeit-Diagramm der Ethylenglykoldimethacrylatkonzentration für eine Copolymerisation [Ethylenglykoldimethacrylat : Methacrylsäure 1:1] hergeleitet aus verschiedenen PLS-Modellen (×: Vernetzerkonz. zum Zeitpunkt $t = 0$)

Auch hier zeigen alle erstellten Konzentrations-Zeit-Profile eine Abnahme der Monomerkonzentration (hier Ethylenglykoldimethacrylatkonzentration) mit der Zeit. Der Startwert (Zeitpunkt $t = 0$) wird hier durch die PLS-Modelle besser vorhergesagt.

Auf die Vorhersage der Monomerkonzentrationen auf Basis der mit der Unscrambler[®]-Software erstellten PLS-Modelle wird an dieser Stelle verzichtet, da die Vorhersagefehler der externen Validation grundsätzlich deutlich schlechter waren als die der PLS-Modelle auf Basis der OPUS-Software.

6. Diskussion

In den folgenden Tabellen sind die Modellparameter der besten PLS-Modelle zur Vorhersage der Methacrylsäure- bzw. Ethylenglykoldimethacrylatkonzentrationen für die verwendeten spektroskopischen Methoden zusammengefasst.

Tab. 6.1: Zusammenfassung der besten PLS-Modelle zur Bestimmung der Methacrylsäurekonzentration auf Basis der OPUS-Software

	Methacrylsäure	R^2 [%]	Faktor	RMSEP [mol/L]	$\sigma_{\text{Validation}}$ [%]
Raman	1. Ableitung + Vektornormierung	99.37	5	0.0116	7
MIR/ATR	Vektornormierung	99.63	6	0.0094	1
NIR	1. Ableitung + Vektornormierung	99.86	8	0.0056	1

Tab. 6.2: Zusammenfassung der besten PLS-Modelle zur Bestimmung der Vernetzerkonzentration auf Basis der OPUS-Software

	Ethylenglykoldimethacrylat	R^2 [%]	Faktor	RMSEP [mol/L]	$\sigma_{\text{Validation}}$ [%]
Raman	Min-Max-Normierung	99.52	7	0.0086	6
MIR/ATR	Offsetkorrektur	99.99	4	0.0024	1
NIR	1. Ableitung + Vektornormierung	99.96	5	0.0039	1

Tab. 6.3: Zusammenfassung der besten PLS-Modelle zur Bestimmung der Methacrylsäurekonzentration auf Basis der Unscrambler®-Software

	Methacrylsäure	R^2 [%]	Faktor	RMSEP [mol/L]	$\sigma_{\text{Validation}}$ [%]
Raman	1. Ableitung + Range-Normalization	99.32	2	0.0117	10
MIR/ATR	Range-Normalization	99.82	3	0.0870	2
NIR	1. Ableitung + Range-Normalization	99.74	5	0.0107	2

Tab. 6.4: Zusammenfassung der besten PLS-Modelle zur Bestimmung der Vernetzerkonzentration auf Basis der Unscrambler®-Software

	Ethylenglykoldimethacrylat	R^2 [%]	Faktor	RMSEP [mol/L]	$\sigma_{\text{Validation}}$ [%]
Raman	Keine Datenvorbehandlung	99.07	2	0.0166	14
MIR/ATR	Range-Normalization	99.93	2	0.0720	3
NIR	1. Ableitung + Range-Normalization	99.47	5	0.0217	4

Die „1. Ableitung + Vektor-Normierung/Range-Normalization“ hat sich oft als beste Datenvorbehandlung durchgesetzt. Die Range-Normalization und Vektornormierung sind sich in der Art der Datenvorbehandlung sehr ähnlich. Bei der NIR-Spektroskopie ist der

Vorteil dieser Art der Datenvorbehandlung zu erwarten, da die spektrale Information stark überlagert ist. Eine Ableitung maximiert Steigungsunterschiede und somit können auch Absorptionsbanden, die vom breiten Untergrund überlagert sind, noch ausgewertet werden. In allen Fällen wurden mit der MIR/ATR Spektroskopie - bei meist relativ geringerem Aufwand zur Datenvorbehandlung - die Modelle mit der besten Korrelation und Vorhersagekraft erhalten.

Die Vorhersage der Monomerkonzentrationen mittels Raman-Spektroskopie ist mit einem Fehler von 7% für die Methacrylsäure und einem Fehler von 6% für den Vernetzer möglich. Aufgrund der in Kap. 5.3.2 erläuterten Fakten, konnten die Referenzdaten des Vernetzers nicht direkt mit den entsprechenden Spektren korreliert werden und mussten mit den entwickelten Methoden korrigiert werden. Für die Intensitätsverhältnisse ($A_{C=C}/A_L$) (s. Gl. 5.2) ergab sich für die Vernetzerpolymerisation ein Wert von 2.86 und für die Methacrylsäurepolymerisation ein Wert von 2.40.

Wenn die Ethylenglykoldimethacrylatspektren ($c_M = 0$) für die Modellierung der Methacrylsäure bzw. die Methacrylsäurespektren ($c_C = 0$) für die Modellierung des Vernetzers nicht in die Kalibration implementiert sind, werden die Vorhersagewerte in beiden Fällen schlechter. Dies zeigt, dass die Effekte der Matrix für eine fehlerminimierte Kalibration berücksichtigt werden müssen. Des weiteren ist anzunehmen, dass die Vorhersagefehler bei geringeren Monomerkonzentrationen auch schlechter werden. Diese Annahme kann aufgrund des Fehlens weiterer Daten nicht untermauert werden. Diese auffällig hohen Abweichungen können mit der Aufnahmetechnik erklärt werden. Die Raman-Spektroskopie ist eine Streumethode und kann im Vergleich zu einer Absorptionmethode die bei den Polymerisationen auftretenden Inhomogenitäten nicht kompensieren. Der eingestellte Fokus erlaubt nur spektrale Informationen von einem sehr begrenzten Volumen der Probe zu sammeln, die dann die Konzentration der gesamten Probe zu einem definierten Zeitpunkt der Polymerisation repräsentieren. Bei defokussierter Messung verschlechtert sich das Signal/Rausch-Verhältnis, weshalb dieses Verfahren nicht eingesetzt wurde. Da alle Proben gleich behandelt wurden, scheidet das Verdampfen von Lösemittel und Temperaturschwankungen während der Messung als Fehlerquelle aus. Die Messungen wurden alle bei Raumtemperatur durchgeführt, obwohl die Polymerisationen

bei verschiedenen Temperaturen stattfanden. Die Temperatur der Probe wurde im Probenraum des Spektrometers vor und nach der Messung bestimmt. Die Abweichung betrug maximal 0.2 °C. Der RMSEP ist bei der Modellierung der Methacrylsäurekonzentration ca. 50% geringer als bei der Modellierung mit dem Vernetzer.

Die Differenz zwischen dem Vorhersagefehler und der Startkonzentration der Monomere bei der Vorhersage der Monomerkonzentration weiterer Polymerisationen auf Basis der Raman-Spektroskopie liegt in allen Fällen innerhalb des Toleranzbereiches des Validationsfehlers.

Als beste Methode zur Verfolgung der Konzentrationsabnahme der Monomere eignen sich die MIR/ATR- und NIR-Spektroskopie. Die mittleren Vorhersagefehler der Validation $\bar{\sigma}_{\text{Validation}}$ betragen lediglich 1%. Die Unscrambler[®]-Software generiert bei allen Methoden schlechtere PLS-Modelle als die OPUS-Software. Dies ist einerseits an höheren RMSEP's und andererseits an höheren mittleren Vorhersagefehlern bei der Validation zu erkennen. Die Ursache kann an den unterschiedlichen Algorithmen der verwendeten Datenvorbehandlungen liegen.

Analog zur Bestimmung der Vernetzerkonzentration mittels der Raman-Spektroskopie wurden die Referenzdaten zur Modellierung der Vernetzerkonzentration auf Basis der MIR/ATR- und NIR-Spektroskopie mit der gleichen Methode korrigiert (s. Kap. 5.33). Für die Intensitätsverhältnisse ergab sich für die Vernetzerpolymerisation ein Wert von 0.16 und für die Methacrylsäurepolymerisation ein Wert von 0.26. Die Bandenintensität der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Absorptionsbande eines Methacrylsäuremoleküls ist hier größer als die analoge Intensität eines Vernetzermoleküls. Die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen haben verschiedene chemische Umgebungen (Säure- bzw. Esterfunktion). Die COOH -Gruppe hat einen anderen elektronischen Einfluss auf die Nachbargruppe $\text{C}=\text{C}$ als die COOR -Gruppe ($\text{R} = \text{Alkyl}$). Bei der MIR/ATR-Spektroskopie spielt bei der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie die Änderung des Dipolmomentes die entscheidende Rolle, während bei der Raman-Spektroskopie die Änderung der Polarisierbarkeit ausschlaggebend ist. Somit sind die unterschiedlichen relativen Intensitäten der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Absorptionsbanden für Methacrylsäure und Ethylenglykoldimethacrylat bei Messung mit den beiden Methoden verständlich.

Die Differenz zwischen dem Vorhersagefehler und der Startkonzentration der Monomere bei der Vorhersage der Monomerkonzentration weiterer Polymerisationen auf Basis der MIR/ATR- bzw. NIR-Spektroskopie liegt in allen Fällen außerhalb des Toleranzbereiches des Validationsfehlers. Dieser, zu der Raman-Spektroskopie gegensätzliche Befund, ist auf einen zu kleinen Kalibrationsdatensatz zurückzuführen.

Abschließend lässt sich feststellen, dass für die PLS-Modellierung der MIR/ATR- und NIR-Daten mehr Referenzwerte erforderlich gewesen wären. Dieser Mangel ist auf arbeitstechnische und zeitliche Probleme zurückzuführen, wird aber im Rahmen der Fortsetzung dieser Untersuchungen behoben. Auf dieser Basis werden dann auch detailliertere kinetische Untersuchungen und Modellierungen von vernetzenden Polymerisationen von Methacrylsäure und anderen Monomeren möglich sein.

7. Literaturverzeichnis

1. Sergeyeva, T., Matuschewski, H., Piletsky, A., Bendig, J., Schedler, U., Ulbricht, M., *J. Chromatogr. A*, **907**, 89-99 (2001).
2. Günzler, H., Böck, H., *IR-Spektroskopie*, VCH Weinheim, 2. Aufl., (1983).
3. Liddel, U., Kaspar, C., *J. Research Natl. Bur. Standards*, **11**, 599 (1933).
4. Kaye, W., *Spectrochim. Acta*, **6**, 257 (1954).
5. Wheeler, O.H., *Chem. Rev.*, **59**, 629 (1959).
6. Miller, R.G., Willis, H., *J. Appl. Chem.*, **6**, 385 (1956).
7. Ben-Gera, I., Norris, K.H., *J. Food Sci.*, **33**, 64-67 (1968).
8. Hesse, M., Meier, H., Zeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, GTV Stuttgart-New York, 5. Aufl., (1995).
9. Reis, M.M., Araujo, P., Sayer, C., Giudici, R., *Macromol. Symp.*, **206**, 165, (2004)
10. Becker, H.G.O., *Einführung in die Photochemie*, GTV Stuttgart-New York, 2. Aufl., (1983).
11. Walling, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 441, (1945).
12. Gordon, M., Roe, R. J., *J. Polym. Sci.*, **21**, 27, (1956).
13. Landin, D.T., Macosko, C.W., *Macromolecules*, **21**, 846, (1988).
14. Cowie, J.M., G., *Polymers: chemistry and physics of modern materials*, Blackie and Son Ltd., (1991).

15. Li, W.H., Hamielec, A., E., Crowe, C., M., *Polymer*, **30**, 1513, (1989).
16. Olinga, A., Winzen, R., Rehage, H., Siesler, H.W., *J. Near-Infrared Spectrosc.*, **9**, 19-24, (2001).
17. Gerasimov, T.G., Snavely, D., L., *Appl. Spectrosc.*, Vol. 56, **2**, (2002).
18. Atkins, P.W., *Physikalische Chemie*, VCH Weinheim, 1. Aufl., (1987).
19. Schrader, B. (Hrsg.), *Infrared and Raman Spectroscopy, Methods and Applications*, VCH Weinheim, (1995).
20. Morisseau, K., Rhodes, C.T., *Encyclopedia of Pharm. Tech.*, **1**, 357-370 (1999).
21. Hummel, D.O., Scholl, F., *Atlas of Polymer and Plastics Analysis*, CHV München, (1985).
22. Sokrates, G. *Infrared Characteristic Group Frequencies*, J. Wiley&Sons, 2. Aufl., Chichester, (1994).
23. Conzen, J.P., *Multivariate Kalibration*, Bruker Optik GmbH, 3. Aufl., (2000).
24. Schrader, B., *Chemie in unserer Zeit*, 31. Jg., **5**, Teil I, 229-234, (1997).
25. Schrader, B., *Chemie in unserer Zeit*, 31 Jg., **6**, Teil II, 270-279), (1997).
26. Mirabella, F., *Internal Reflection Spectroscopy: Theory and Applications*, New York, (1993).
27. Harrick, N.J., *Internal Reflection Spectroscopy*, Wiley-VCH, New York, (1967).
28. *The Circle Cell, Cylindrical Internal Reflection Accessory Instructions*,
<http://www.spectra-tech.com>.

29. Siesler, H.W., Ozaki, Y., Kawata, S., Heise, H. (Hrsg.), M., *Near-Infrared Spectroscopy*, VCH Weinheim, (2002).
30. Elias, H.G., *Makromoleküle*, HWV Basel-Heidelberg, 3. Aufl. (1975).
31. Bandermann, F., *Makromolekulare Chemie*, Vorlesungsskript, (1995).
32. Tieke, B., *Makromolekulare Chemie*, VCH Weinheim, 1. Aufl., (1997).
33. Falbe, J., Regitz, M., *CD Römpp Chemielexikon Version 1.0*, GTV Stuttgart-New York, 9. Aufl., (1995).
34. Matyjaszewski, K., Davis, P. (Hrsg.), *Handbook of Radical Polymerization*, JW Inc., Hoboken, USA, (2002).
35. Timpke, H.J., Baumann, H., *Photopolymere*, VEB Leipzig, 1. Aufl., (1988).
36. Vollmert, B., *Grundriss der Makromolekularen Chemie*, Verlag Karlsruhe, Teil 1, Bd. 1, (1980).
37. Wulff, G., *Angew. Chem.*, **107**, 1958, (1995).
38. Guyot, A., *Synthesis and separations using functional polymers*, John Wiley & Sons Ltd., (1988).
39. Albright, R.L., *React. Polym.*, **4**, 155, (1986).
40. Dusek, H., Galina, H., Mikes, J., *Polym. Bull.*, **3**, 19, (1980).
41. Kun, K.A., Kunin, R.J. *Polym. Sci., Part A-1*, **6**, 2689, (1968).
42. Kast, H., Funke, W., *Makromol. Chem.*, **180**, 1335, (1979).

43. Otto, M., *Chemometrie*, VCH Weinheim, 1. Aufl., (1997).
44. Horn, M., Winzen, R., *Kursunterlagen NIR-Support*, Horn & Winzen GbR Essen, (2002).
45. Westerhuis, J.A., *Multivariate statistical modeling of the pharmaceutical process of wet granulation and tableting*, Dissertation, Groningen, (1997).
46. Fearn, T., *NIR news*, Vol. 7, **6**, 7-8, (1996).
47. Fearn, T., *NIR news*, Vol. 8, **4**, 3-4, (1997).
48. Borchert, S. *Diplomarbeit*, Essen 2001.